

# Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von Andrea van der Veen  
aus Hamburg

1. Referent: Prof. Dr. D. W. Zachmann  
2. Referent: Prof. Dr. P. Carls  
eingereicht am: 19.05.2003  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 05.09.2003  
Druckjahr: 2003

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geowissenschaften, Abteilung Geochemie, der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Die Graduiertenförderung der Technischen Universität Braunschweig unterstützte meine Arbeit für die Dauer von zwei Jahren und vier Monaten.

Herrn Prof. Dr. D. ZACHMANN danke ich von ganzem Herzen für die umfassende und fortdauernde Unterstützung sowie sein Interesse während meiner Jahre in der Geochemie seit dem Vordiplom, nicht zuletzt auch für seine zupackende Beteiligung bei der Geländearbeit und seine kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Übernahme des Korreferats, das beständige Interesse an der Schwefelproblematik und dem Fortgang meiner Arbeit sowie zahlreicher Gespräche danke ich Herrn Prof. Dr. P. CARLS sehr herzlich.

Herr Dr. K. FRIESE (UFZ-Umweltforschungszentrum Magdeburg) war ausschlaggebend an der Themenfindung beteiligt. Hierfür und für seine nachhaltige Unterstützung meiner Tätigkeit bedanke ich mich.

Herrn G. WERNER (Graduiertenförderung, TU Braunschweig) möchte ich für die freundliche und interessierte Annahme der Anträge und Berichte danken.

Im Labor der Geochemie möchte ich mich bei Frau R. LÖHR und Frau S. SCHEFLER für die Übernahme der meisten Analytik bedanken. Herrn O. EWALD bin ich für die zahlreichen Gespräche sowie seine stete Hilfsbereitschaft bei der Suche nach den geeigneten Komponenten zum Aufbau der Extraktionsapparatur zu Dank verpflichtet. Dipl.-Geol. M. HOPP danke ich für die Durchführung der allgemeinen Untersuchungen und der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) an den Sedimenten des Arendsees.

Die vielen, weitverzweigten Diskussionen mit Frau Dipl.-Geol. C. DOJEN haben mir immer wieder geholfen weiterzumachen. Ebenso möchte ich Frau Dipl.-Geol. C. AHLERS und Herrn Dipl.-Geol. R. KOSMAT für zahlreiche Gespräche danken. Dies gilt auch für Herrn Dipl.-Geol. F. LEHNHOFF, dem ich darüber hinaus für die Nutzung seines Scanners dankbar bin.

Meinem Bruder Dipl.-Math. J. VAN DER VEEN und seiner Familie danke ich für die Nutzung des Institutsdruckers (Math. Opt., TU BS) und die vorzüglichen kulinarischen Stärkungen dann und wann.

Meinen Eltern gilt mein ganz besonderer Dank für die kontinuierliche Unterstützung während Studium und Promotion. Diese Arbeit wäre ohne ihre verlässliche Hilfe so nicht möglich gewesen.



# Abkürzungen

# Probennummer

**Abb.** Abbildung

**ads.** adsorbiert

**aqua bidest** zweifach destilliertes Wasser

**ARS** Arendsee (Bezeichnung der Kerne)

**ASS** *acid soluble sulfur*, säurelöslicher Schwefel (BERNER, 1967, zitiert in MARNETTE et al., 1993)

**AVS** *acid volatile sulfides*, säurevolatile Sulfide (DI TORO et al., 1992)

**AVS<sub>sep</sub>** AVS aus separat durchgeführter Extraktion

**AVS<sub>seq</sub>** AVS aus sequentieller Extraktion

**BFA** Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990)

**BG** Becherglas

**C<sub>carb</sub>** karbonatisch gebundener Kohlenstoff

**C<sub>org</sub>** organisch gebundener Kohlenstoff

**C<sub>tot</sub>** Kohlenstoffgesamtgehalt

**DiS** Disulfidschwefel

**ges** Elementkonzentration aus Gesamtanalyse

**gefr.** gefroren

**gefr.getr.** gefriergetrocknet

**getr.** getrocknet

**HE** ICP-OES-Meßprogramm für Hauptelemente

**ICP-OES** intercoupled plasma optical emission spectroscopy

**Kap.** Kapitel

**karb.** karbonatisch

**konz.** konzentriert

**Konz.** Konzentration

**Lok.** Lokalität

**l.red.** leicht reduzierbar

**Lsg.** Lösung

**ob.** oben

**OM** organische Substanz

**org.sulf.** organisch-sulfidisch

**PolyS** Polysulfide

**r** Korrelationskoeffizient nach Pearson

**RDA** Röntgendiffraktometrische Analytik

**res.** residual

**rez.** rezent

**Rkt.** Reaktion(-sgleichung)

**S** Schwefel; Korngrößenanalyse: Sandfraktion

**S<sup>0</sup>** elementarer Schwefel

**Sed.** Sediment(e)

<b>SEM</b> <i>simultaneously extracted metals</i> , gleichzeitig extrahierte Metalle	z. B. $\text{Fe}_{\text{sum}}$ = Eisen aus 1. bis 6. Schritt der BFA
<b>sep</b> separat	<b>T</b> Tonfraktion (Korngrößenanalyse)
<b>seq</b> sequentiell	<b>TM</b> Trockenmasse
<b>S<sub>org</sub></b> organisch gebundener Schwefel	<b>tot</b> Gesamtgehalt aus Totalaufschluß
<b>SPUR</b> ICP-OES-Meßprogramm für Spu- renelemente	<b>U</b> Schlufffraktion (Korngrößenanalyse)
<b>S<sub>sum</sub></b> Summe der Schwefelspezieskonzen- trationen	<b>unt.</b> unten
<b>S<sub>tot</sub></b> Schwefelgesamtgehalt	<b>VF</b> Verdünnungsfaktor
<b>sum</b> Gesamtgehalt aus Summe der Kon- zentrationen der Bindungsformen,	<b>w.l.red.</b> weniger leicht reduzierbar
	<b>ZG</b> Zentrifugenglas

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>iii</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>v</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>xvii</b>
<b>Summary</b>	<b>xix</b>
<b>Einleitung</b>	<b>xxi</b>
<b>I Schwefelgeochemie</b>	<b>1</b>
<b>1 Schwefel in verschiedenen Bindungsformen und Mineralisationen</b>	<b>3</b>
1.1 Schwefelwasserstoff . . . . .	4
1.2 Eisensulfide . . . . .	5
1.2.1 Amorphe Eisenmonosulfide . . . . .	5
1.2.2 Mackinawit . . . . .	6
1.2.3 Pyrrhotin . . . . .	6
1.2.4 Greigit . . . . .	6
1.2.5 Pyrit und Markasit . . . . .	7
1.3 Sulfide anderer Metalle . . . . .	8
1.3.1 Mangan . . . . .	10
1.3.2 Zink, Cadmium und Blei . . . . .	10
1.3.3 Kupfer . . . . .	11
1.4 Elementarer Schwefel . . . . .	11
1.5 Polysulfide . . . . .	12
1.6 Organischer Schwefel . . . . .	12
1.7 Sulfate . . . . .	13
<b>2 Schwefelkreislauf und -diagenese</b>	<b>15</b>
2.1 Schwefelquellen im lakustrinen Bereich . . . . .	15
2.2 Sulfatreduktion . . . . .	16
2.3 Pyritbildung in Süßwassersedimenten . . . . .	18
2.3.1 Kontrollgrößen für die Pyritbildung . . . . .	19
2.3.1.1 Organische Substanz . . . . .	19
2.3.1.2 Acidität . . . . .	19

2.3.1.3	Schwefelzufuhr und -quellen . . . . .	19
2.3.1.4	Sedimentationsrate . . . . .	19
2.3.1.5	Zeit . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Einschätzung des Redoxmilieus</b>	<b>21</b>
3.1	Oxisches Milieu . . . . .	22
3.2	Post-oxisches Milieu . . . . .	22
3.3	Sulfidisches Milieu . . . . .	22
3.4	Methanisches Milieu . . . . .	23
<b>II</b>	<b>Methodik der Schwefelextraktion und weiterer Verfahren</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Vergleich ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation</b>	<b>27</b>
4.1	Probennahme, -lagerung und -behandlung . . . . .	27
4.2	Extraktionsverfahren . . . . .	30
4.2.1	AVS-Extraktion . . . . .	31
4.2.1.1	Säurestärke . . . . .	32
4.2.1.2	Zusatzstoffe . . . . .	32
4.2.1.3	Temperatur . . . . .	33
4.2.2	Sulfat . . . . .	34
4.2.3	Pyritschwefel . . . . .	34
4.2.4	Elementarer Schwefel . . . . .	35
4.2.5	Organische Polysulfide . . . . .	35
4.2.6	Organischer Schwefel . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Angewendete Verfahren zur Schwefelextraktion</b>	<b>37</b>
5.1	Geräte und Reagenzien . . . . .	38
5.1.1	Reagenzien . . . . .	38
5.1.2	Destillationsapparatur . . . . .	38
5.1.3	Herstellung der Chrom(II)-Lösung . . . . .	39
5.1.4	Die Jones-Reduktionssäule . . . . .	40
5.1.4.1	Funktionsweise und Aufbau der Reduktionssäule . . . . .	40
5.1.4.2	Benutzung der Reduktionssäule . . . . .	41
5.2	Durchführung der sequentiellen Schwefelextraktion . . . . .	41
5.3	Probleme und Fehler bei der Schwefelextraktion . . . . .	45
5.3.1	Systematische Fehler . . . . .	45
5.3.2	Zufällige Fehler . . . . .	46
5.4	Separate AVS-Destillation . . . . .	46
5.4.1	Durchführung . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Bindungsformanalyse</b>	<b>49</b>
6.1	Durchführung . . . . .	51
6.2	Fehlerquellen . . . . .	54



<b>III</b>	<b>Anwendung der sequentiellen Schwefelextraktion</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Der Arendsee</b>	<b>59</b>
7.1	Beschreibung und Entwicklung des Arendsees . . . . .	59
7.2	Probennahme . . . . .	62
7.3	Allgemeine Eigenschaften der Sedimente . . . . .	63
7.3.1	Alter und Sedimentationsrate . . . . .	63
7.3.2	Korngrößenverteilung und Feuchtigkeitsgehalt . . . . .	64
7.3.3	Acidität . . . . .	65
7.3.4	Karbonatgehalt . . . . .	65
7.3.5	Organischer Kohlenstoffgehalt . . . . .	66
7.3.6	Phosphorgehalt . . . . .	67
7.3.7	Redoxbedingungen . . . . .	69
7.4	Schwefelgesamtgehalt . . . . .	71
7.4.1	C/S-Verhältnis als Maß zur Beurteilung der Schwefelanreicherung . . .	72
7.5	Schwefelspeziation des Arendsees . . . . .	73
7.5.1	Schwefelspeziation von Bohrung ARS 5 IV . . . . .	73
7.5.2	Schwefelspeziation von Bohrung ARS 5 II . . . . .	74
7.5.3	Schwefelspeziation von Bohrung ARS 3 . . . . .	74
7.5.4	Einzelne Schwefelspezies . . . . .	75
7.5.4.1	Disulfidschwefel . . . . .	75
7.5.4.2	Monosulfidschwefel . . . . .	78
7.5.4.3	Säurelöslicher Schwefel . . . . .	82
7.5.4.4	Organischer Schwefel . . . . .	83
7.6	Assoziation von Schwefel und Metallen . . . . .	84
7.6.1	Simultan extrahierte Metalle und reduzierter Schwefel . . . . .	84
7.6.2	Metallbindungsformverteilung und Schwefel . . . . .	86
7.6.3	Eisen . . . . .	91
7.6.4	Mangan . . . . .	92
7.6.5	Blei . . . . .	94
7.6.6	Zink . . . . .	95
7.6.7	Kupfer . . . . .	96
7.6.8	Cadmium . . . . .	97
7.7	Zusammenfassung und Diskussion: Arendsee . . . . .	99
<b>8</b>	<b>Die Elbaue bei Wittenberge</b>	<b>103</b>
8.1	Beschreibung und Entstehung der Aue . . . . .	103
8.2	Probennahme . . . . .	105
8.3	Allgemeine Eigenschaften der Sedimente . . . . .	106
8.3.1	Korngrößenverteilung . . . . .	106
8.3.2	Organischer Kohlenstoffgehalt . . . . .	106
8.3.3	Acidität . . . . .	107
8.3.4	Redoxbedingungen . . . . .	108
8.3.5	Schwefelgesamtgehalt . . . . .	109
8.4	Schwefelspeziation . . . . .	111
8.4.1	Lokation Haken A und B . . . . .	112
8.4.2	Lokation Haken E . . . . .	115

8.5	Assoziation von Schwefel und Metallen . . . . .	116
8.5.1	Eisen . . . . .	117
8.5.2	Mangan . . . . .	118
8.5.3	Blei . . . . .	120
8.5.4	Zink . . . . .	121
8.6	Zusammenfassung und Diskussion: Elbaue (Lok. Haken) . . . . .	123
<b>9</b>	<b>Resultate und Ausblick</b>	<b>127</b>
9.1	Untersuchungsgebiete . . . . .	127
9.2	Methodik . . . . .	128
<b>IV</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
<b>A</b>	<b>Analytik und Methodik</b>	<b>145</b>
A.1	Korngrößenfraktionierung . . . . .	145
A.1.1	Feinkornanteil in Sedimenten des Haken . . . . .	145
A.2	Bestimmung von Kohlenstoff: $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ und $C_{\text{carb}}$ . . . . .	145
A.3	Aufschlußverfahren . . . . .	146
A.3.1	Königswasseraufschluß (DIN 38414 S7) . . . . .	146
A.3.2	Totalaufschluß/Flußsäureaufschluß . . . . .	146
A.4	Korrektur der Elementgehalte . . . . .	146
A.4.1	Karbonatkorrektur . . . . .	146
A.4.2	Korrektur für organische Substanz . . . . .	147
A.5	Schwefelextraktionsverfahren . . . . .	149
A.6	Bindungsformanalyse nach Jakob et al. (1990) . . . . .	154
<b>B</b>	<b>Arendsee: Probenbeschreibung, Meßdaten, Korrelationskoeffizienten</b>	<b>155</b>
B.1	Arendsee: Probenbeschreibung . . . . .	156
B.2	Arendsee: Meßdaten . . . . .	160
B.3	Arendsee: Korrigierte Meßdaten . . . . .	176
B.4	Arendsee: Korrelationskoeffizienten . . . . .	187
<b>C</b>	<b>Elbaue: Probenbeschreibung, Meßdaten, Korrelationskoeffizienten</b>	<b>193</b>
C.1	Elbaue (Lokation Haken): Probenbeschreibung . . . . .	194
C.2	Elbaue (Lokation Haken): Meßdaten . . . . .	195
C.3	Elbaue (Lokation Haken): Korrelationskoeffizienten . . . . .	205

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Dissoziation von Schwefelwasserstoff in Wasser als Funktion des pH . . . . .	5
2.1	Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufs unter anaeroben Bedingungen nach BERNER (1984) . . . . .	16
3.1	Geochemische Klassifizierung des sedimentären Environments mit Hilfe authi- gener Mineralparagenesen nach BERNER (1981) . . . . .	24
5.1	Aufbau der Jones-Reduktionssäule . . . . .	39
5.2	Destillationsapparatur für die Abtrennung der Mono- und Disulfide . . . . .	39
5.3	Übersicht zur Durchführung der sequentiellen Schwefelextraktion . . . . .	43
6.1	Übersicht zur Durchführung der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) . . . . .	54
7.1	Historische Darstellung des Einbruchs des Arendsees . . . . .	60
7.2	Tiefenkarte des Arendsees und Lage der Bohrlokalitäten . . . . .	62
7.3	Datierung der Sedimente des Arendsees . . . . .	64
7.4	Kalkgehalt, pH und Feuchte in den Sedimenten des Arendsees . . . . .	66
7.5	Gesamtgehalte von Schwefel, organischem Kohlenstoff und Phosphor in den Sedimenten des Arendsees . . . . .	69
7.6	Verhältnisse zwischen Schwefel, organischem Kohlenstoff und Phosphor in den Sedimenten des Arendsees . . . . .	70
7.7	Schwefelspeziation des Arendsees (relative Gehalte) . . . . .	73
7.8	Schwefelspeziation des Arendsees (absolute Gehalte) . . . . .	74
7.9	Gegenüberstellung von DiS und anderen Schwefelspezies (relative Gehalte) . .	76
7.10	Gegenüberstellung von DiS und anderen Schwefelspezies (absolute Gehalte) .	77
7.11	Korrelation der Schwefelspezies und Eisen (Clusterdiagramm) . . . . .	78
7.12	Gegenüberstellung von AVS und anderen Schwefelspezies (relative Gehalte) . .	79
7.13	Gegenüberstellung von AVS und anderen Schwefelspezies (absolute Gehalte) .	81
7.14	Gegenüberstellung von $C_{org}$ und $S_{tot}$ bzw. $S_{org}$ in den Sedimenten des Arend- sees (absolute Gehalte) . . . . .	84
7.15	Gegenüberstellung von AVS- und SEM-Fraktion (absolute Gehalte) . . . . .	85
7.16	Gegenüberstellung von AVS und ausgewählten Elementgesamtgehalten (abso- lute Gehalte) . . . . .	87
7.17	Gegenüberstellung von DiS und ausgewählten Elementgesamtgehalten (abso- lute Gehalte) . . . . .	88

7.18	Gegenüberstellung von AVS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (absolute Gehalte) . . . . .	89
7.19	Gegenüberstellung von AVS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (relative Anteile) . . . . .	90
7.20	Gegenüberstellung von DiS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (absolute Gehalte) . . . . .	93
7.21	Gegenüberstellung von DiS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (relative Anteile) . . . . .	94
7.22	Bindungsformverteilung von Eisen, Mangan, Blei und Zink der Sedimente des Arendsees . . . . .	98
8.1	Lage der Arbeitsgebiete Arendsee und Elbaue . . . . .	104
8.2	Profil durch das Untersuchungsgebiet . . . . .	105
8.3	Lage der Probenpunkte an der Lokation Haken . . . . .	106
8.4	Gehalte von Feinkorn, organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimenten der Lokation Haken . . . . .	107
8.5	Gegenüberstellung von $C_{org}$ und $S_{tot}$ in Sedimenten sowie $C_{tot}$ und $S_{tot}$ in Böden der Elbaue (absolute Gehalte) . . . . .	108
8.6	Gegenüberstellung von Eisen und Mangan in Sedimenten der Elbaue und des Arendsees (absolute Gehalte) . . . . .	109
8.7	Gegenüberstellung von Feinkorn und $S_{tot}$ bzw. $S_{sum}$ in Sedimenten der Elbaue (absolute Gehalte) . . . . .	110
8.8	Schwefelspeziation der Sedimente der Lokation Haken (relative Anteile) . . . .	111
8.9	Schwefelspeziation der Sedimente der Lokation Haken (absolute Gehalte) . . .	112
8.10	Gegenüberstellung von DiS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (absolute Gehalte) . . . . .	113
8.11	Gegenüberstellung von DiS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (relative Gehalte) . . . . .	114
8.12	Gegenüberstellung von AVS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (absolute Gehalte) . . . . .	115
8.13	Gegenüberstellung von AVS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (relative Gehalte) . . . . .	116
8.14	Bindungsformverteilung von Eisen und Mangan der Sedimente von Lokation Haken (Kern B) . . . . .	118
8.15	Bindungsformverteilung von Blei und Zink der Sedimente von Lokation Haken (Kern B) . . . . .	119
8.16	Gegenüberstellung von DiS und ausgewählten Elementen der BFA der Lokation Haken (relative Anteile) . . . . .	120
8.17	Gegenüberstellung von AVS und ausgewählten Elementen der BFA der Lokation Haken (relative Anteile) . . . . .	122
A.1	Vergleich zwischen Ca-Karbonatgehalt berechnet aus Ca bzw. $C_{carb}$ . . . . .	147

# Tabellenverzeichnis

1.1	Schwefelkonzentrationen in verschiedenen natürlichen Environments . . . . .	4
1.2	Löslichkeitsprodukte verschiedener Metallsulfide . . . . .	10
4.1	Kurze Übersicht einiger Methoden zur Extraktion von AVS . . . . .	32
4.2	Extraktionsmittel für elementaren Schwefel . . . . .	35
7.1	Hydrographie des Arendsees (RÖNICKE, 1993) . . . . .	60
7.2	Schwefelgesamtgehalt in verschiedenen Süßwassersedimenten . . . . .	71
7.3	AVS-Konzentrationen in verschiedenen Süßwassersedimenten . . . . .	83
7.4	Konzentrationen von Eisen des fünften und sechsten Schrittes aus der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) und aus dem Gehalt an Disulfid errechnet . . . . .	86
8.1	Konzentrationen von Eisen des fünften und sechsten Schrittes der Bindungsformanalyse sowie aus dem Gehalt an Disulfid- und AVS-Schwefel errechnet als $\text{FeS}_2$ bzw. $\text{FeS}$ . . . . .	117
A.1	Arbeitsanleitung zur sequentiellen Extraktion von Schwefel . . . . .	149
A.2	Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation . . . . .	150
A.3	Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation . . . . .	151
A.4	Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation . . . . .	152
A.5	Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation . . . . .	153
A.6	Arbeitsanleitung zur sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) . . . . .	154
B.1	Beschreibung von Kern ARS 3 . . . . .	156
B.2	Beschreibung von Kern ARS 5 . . . . .	157
B.3	Beschreibung von Kern ARS 5 II . . . . .	158
B.4	Beschreibung von Kern ARS 5 IV . . . . .	159
B.5	Korngrößenverteilung . . . . .	160
B.6	ARS 3: Feuchte, $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ , $C_{\text{carb}}$ , $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$ und pH . . . . .	161
B.7	ARS 5: Feuchte, $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ , $C_{\text{carb}}$ , $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$ und pH . . . . .	161
B.8	ARS 5 II: Feuchte, $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ , $C_{\text{carb}}$ , $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$ und pH . . . . .	162
B.9	ARS 5 IV: Feuchte, $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ , $C_{\text{carb}}$ , $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$ und pH . . . . .	162
B.10	Arendsee: ARS 3: absolute Gesamtgehalte . . . . .	163
B.11	Arendsee: ARS 5: absolute Gesamtgehalte . . . . .	164
B.12	Arendsee: ARS 5 II: absolute Gesamtgehalte . . . . .	165
B.13	Arendsee: ARS 5 IV: absolute Gesamtgehalte . . . . .	166

B.14	Arendsee: Schwefelspeziation: absolute Gehalte . . . . .	167
B.15	Arendsee: Schwefelspeziation: relative Gehalte . . . . .	168
B.16	Arendsee: SEM-Fraktion (sequentielle S-Extraktion): absolute Gehalte . . . . .	168
B.17	Arendsee: SEM-Fraktion (separate S-Extraktion): absolute Gehalte . . . . .	168
B.18	Verhältnis von AVS zu SEM in den Sedimenten des Arendsee . . . . .	169
B.19	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	170
B.20	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	170
B.21	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	171
B.22	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	171
B.23	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	172
B.24	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	172
B.25	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	173
B.26	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	173
B.27	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	174
B.28	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	174
B.29	Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte . . . . .	175
B.30	Arendsee: ARS 3: korrigierte absolute Gesamtgehalte . . . . .	176
B.31	Arendsee: ARS 5: korrigierte absolute Gesamtgehalte . . . . .	177
B.32	Arendsee: ARS 5 II: korrigierte absolute Gesamtgehalte . . . . .	178
B.33	Arendsee: ARS 5 IV: korrigierte absolute Gesamtgehalte . . . . .	179
B.34	Arendsee: Schwefelspeziation: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	180
B.35	Arendsee: SEM-Fraktion (sequentielle S-Extraktion): korrigierte absolute Gehalte	180
B.36	Arendsee: SEM-Fraktion (separate S-Extraktion): korrigierte absolute Gehalte .	181
B.37	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	182
B.38	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	182
B.39	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	183
B.40	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	183
B.41	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	184
B.42	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	184
B.43	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	185
B.44	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	185
B.45	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	186
B.46	Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte . . . . .	186
B.47	Arendsee: ARS 3: Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der S-Spezies und ausgewählter Elemente . . . . .	187
B.48	Arendsee: ARS 5: Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen ausgewählter Elemente . . . . .	188
B.49	Arendsee: ARS 5 II: Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der S-Spezies und ausgewählter Elemente . . . . .	189
B.50	Arendsee: ARS 5 IV: Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der S-Spezies und ausgewählter Elemente . . . . .	190
B.51	Arendsee: ARS 5 IV: Korrelationskoeffizienten der SEM-Fraktion der sequen- tiellen S-Extraktion . . . . .	191
B.52	Arendsee: ARS 5 IV: Korrelationskoeffizienten der SEM-Fraktion der separa- ten S-Extraktion . . . . .	191
C.1	Elbaue (Haken): Probenbeschreibung . . . . .	194

C.2	Elbaue (Haken): C, S, P und Feinkornanteil . . . . .	195
C.3	Elbaue (Haken): Hauptelemente: absolute Gehalte . . . . .	196
C.4	Elbaue (Haken): Spurenelemente: absolute Gehalte . . . . .	197
C.5	Elbaue (Haken): pH . . . . .	197
C.6	Elbaue (Haken): Schwefelspeziation: absolute Gehalte . . . . .	198
C.7	Elbaue (Haken): Schwefelspeziation: relative Gehalte . . . . .	199
C.8	Elbaue (Lokation Haken): sequentielle AVS/SEM-Extraktion: absolute Gehalte [ppm] . . . . .	199
C.9	Elbaue (Lokation Haken): separate AVS/SEM-Extraktion: absolute Gehalte [ppm]	200
C.10	Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Hauptelemente: absolute Gehalte . . .	201
C.11	Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Spurenelemente: absolute Gehalte . . .	202
C.12	Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Hauptelemente: relative Gehalte . . .	203
C.13	Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Spurenelemente: relative Gehalte . . .	204
C.14	Elbaue (Lok. Haken): Kerne A, B und E: < 125 µm: Korrelationskoeffizienten der Gesamtgehalte . . . . .	205
C.15	Elbaue (Lok. Haken): Kerne A, B und E: absolute Gehalte: Schwefelspeziation	206
C.16	Elbaue (Lokation Haken): Kern A: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: sequentielle und separate AVS/SEM-Extraktion . . . . .	207
C.17	Elbaue (Lokation Haken): Kern E: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: sequentielle und separate AVS/SEM-Extraktion . . . . .	208
C.18	Elbaue (Lokation Haken): Kern B: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion . . . . .	209
C.19	Elbaue (Lokation Haken): Kern C: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion (n = 4) . . . . .	209
C.20	Elbaue (Lokation Haken): Kern F: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion . . . . .	209





# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit diskutiert die Schwefelspeziation in rezenten Süßwassersedimenten sowie die Assoziation von reduzierten Schwermetallphasen und Sulfidschwefel.

Nach einer Einführung in die Geochemie von Schwefel werden verschiedene Methoden zur Extraktion dieses Elementes vorgestellt und verglichen. Darauf basierend wurde ein Verfahren zur sequentiellen Bestimmung von sechs Schwefelfraktionen zusammengestellt. Entsprechend der Reihenfolge ihrer Extraktion werden folgende Gruppen unterschieden: elementarer Schwefel ( $S^0$ ), Monosulfidschwefel (AVS), Sulfatschwefel (ASS), organische Polysulfide (PolyS), Disulfidschwefel (DiS) und schließlich organisch gebundener Schwefel ( $S_{org}$ ).

Darüber hinaus wurde ein sequentielles Verfahren zur Ermittlung von Schwermetallbindungsformen nach JAKOB et al. (1990) eingesetzt, um den Vergleich zwischen dem Auftreten reduzierter Phasen von Schwermetallen und Schwefel zu ermöglichen. Hierbei lag der Schwerpunkt auf den sulfidischen Schwermetallmineralisationen, die bisher nur zusammen mit organischen Bindungsformen extrahiert werden können.

Die angewendeten Methoden erforderten einen hohen Aufwand bezüglich des Schutzes vor unkontrollierter und ungewollter Oxidation. Dies begann bei der Probennahme und setzte sich bei der Durchführung beider Extraktionsverfahren fort. Hierzu wurden die Proben schon im Gelände mit Schutzgas (Argon) behandelt. Die Sedimente und sämtliche Extraktionsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre zur Erhaltung eines anoxischen Milieus aufbewahrt. Weiterhin erforderten die Untersuchungen ein zügiges Arbeiten, um eine Alterung der Sedimente minimal zu halten.

Die Analysen wurden an Sedimentprofilen aus einem eutrophen, dimikten Hartwassersee (Arendsee/Altmark) sowie aus einer Aue der Mittel-elbe (Wittenberge) durchgeführt. Die Sedimente des Arendsees wurden unter sich relativ langsam wandelnden Bedingungen gebildet, während die Elbaue häufigeren Wechseln bezüglich Sedimentation und Redoxmilieu unterlag.

In den Sedimenten des Arendsees kann eine kontinuierliche Umsetzung der verschiedenen Schwefelformen nach Disulfidschwefel festgestellt werden. Zwischen den relativen Anteilen von DiS und den meisten der übrigen Schwefelspezies besteht eine negative Korrelation. Besonders deutlich trifft dies auf den Zusammenhang zu Sulfatschwefel, der durch die mikrobielle Sulfatreduktion hervorgerufen wird. Die Ergebnisse der Bindungsformanalyse bestätigten die Schwachstelle der angewendeten Methode von JAKOB et al. (1990), nämlich die eigenständige Abtrennung der Metallsulfide. Korrelationsanalyse und Berechnungen des Pyritgehaltes ergaben für verschiedene Metalle, daß die sulfidischen Mineralisationen nicht in der organisch-sulfidischen Fraktion erfaßt werden, sondern in den finalen Extraktionsschritt verschleppt werden. Eine Einschätzung des Anteils sulfidischer Bindungsformen wird dadurch zusätzlich erschwert. Die finale, residuale Metallphase wird im allgemeinen mit stabilen, nicht-mobilisierbaren Mineralisationen gleichgesetzt, so daß die mobilisierbaren Anteile unterschätzt werden.

Dieses Problem trat auch in den Sedimenten der Elbaue auf, wobei hier relativer und absoluter Gehalt von Sulfidschwefel ein geringeres Ausmaß besitzen, und sich damit auch der Umfang der Bildung von Schwermetallsulfiden verringert. Die Schwefelspeziation unterscheidet sich hier je nach Sedimentzusammensetzung. In bindigen Sedimenten wurde nur eine mäßige Differenzierung festgestellt, wohingegen in einem stark sandigen Kern eine klare Dominanz von Disulfidschwefel mit einem deutlichen Konzentrationsanstieg mit der Teufe herrscht. Verantwortlich für die Unterschiede ist die Nachlieferung von leicht umsetzbarem Sulfat über das Porenwasser im sandigen Profil bzw. der geringe Austausch mit der Umgebung der bindigen Sedimente.

# Summary

This treatise discusses the sulfur speciation in recent freshwater sediments together with the association of reduced heavy metal phases and sulfidic sulfur.

After an introduction into the geochemistry of sulfur, a variety of methods for the extraction of sulfur are presented and compared. Based upon this comparison, I developed a sequential extraction scheme which is able to distinguish between the following six binding forms: elementary S ( $S^0$ ), monosulfidic S (AVS), sulfate S (ASS), organic polysulfides (PolyS), disulfidic S (DiS), and finally organically bound S ( $S_{org}$ ).

In order to judge possible associations of heavy metals and reduced sulfur, the binding forms of heavy metals were determined with a six-step method according to JAKOB et al. (1990). The emphasis is laid upon sulfidic mineralizations, which can only be extracted together with organically bound metals.

The applied methods require a high effort for the protection against uncontrollable and unwanted oxidation. The care starts with the taking of the samples, continues with the sample storage and ends with the realization of the extraction methods. Therefore the sediments were treated and stored under an oxygen-free atmosphere (Ar). Solvents needed for the extractions were also placed under an Ar atmosphere in order to achieve anaerobic conditions. Above all, the examinations required an uninterrupted proceeding to minimize alteration of the sediment samples.

The analysis were carried out on sediment profiles from an eutrophic, dimictic hardwater lake (Arendsee/Altmark) and from a floodplain at the middle course of the Elbe at Wittenberge. The sediments of Lake Arendsee developed under relatively slowly and continuously changing conditions, while sedimentation and redox conditions change more often in the floodplain.

The sediments from Lake Arendsee show a continuous conversion of the various sulfur forms into disulfide. The relative proportions of DiS and the other sulfur species result in negative correlations, which are especially strong between DiS and ASS. The latter is caused by the microbially catalysed reduction of sulfate. The results of the analysis of the heavy metal binding forms proves the weak spot of the applied extraction scheme of JAKOB et al. (1990): the missing independent separation of metal sulfides. Correlation analysis for different heavy metals and the calculation of the theoretically maximal pyrit content showed that metalsulfides are not extracted in the organic-sulfidic fraction but are carried off to the final residual phase. This complicates the estimation of the proportion of sulfidic binding forms. Elements recorded in the residual phase are usually regarded to come from stable, hardly mobilisable mineralizations, therefore the mobile fraction is underestimated.

The same problem also occurred in the floodplain sediments. In these deposits, the relative and the absolute contents are lower, so that the extent of the formation of heavy metal sulfides is also low. The sulfur speciation depends upon sediment composition. Profiles with a high content of small grain sizes showed a low differentiation of the sulfur speciation, while a sediment

profile with a sandy character showed a clear dominance of DiS. Sulfur was also enriched with depth in this sandy core. The differences are caused by the coarser structure of the sediment, which allows the delivery of sulfate with the pore water current, as well as the low exchange of substances in the finer deposits.

# Einleitung

Schwefel ist eines der wichtigsten Elemente bei der Steuerung der Stoffkreisläufe in der Umwelt. So gilt er als essentiell für Pflanzen, Tiere und Menschen, da er in Aminosäuren, Koenzymen und Vitaminen enthalten ist. Je nach den herrschenden Redoxbedingungen liegt Schwefel in veränderlichen Anteilen der unterschiedlichen Wertigkeiten vor. Schwefel kann Oxidationsstufen von -II bis +VI annehmen, so daß daraus eine Vielzahl an mineralischen und organischen Verbindungen resultiert: Sulfide (-II), elementarer Schwefel (0), Thiosulfate (+II), Sulfite (+IV), Sulfate (+VI).

Im anorganischen Bereich wird die Speziesverteilung durch Redoxwechsel und Substratzusammensetzung gesteuert. Die Schwefelspeziation beeinflußt wiederum einerseits die Schwermetallodynamik von Sedimenten und Böden, andererseits hat sie wesentlichen Einfluß auf deren Acidität. Die vorherrschenden Schwefelspezies unter oxidierenden Bedingungen stellen Sulfate dar. In einem reduzierenden Milieu erfolgt eine Verschiebung zu reduzierten Schwefelformen, vor allem Sulfide und z. T. elementarer Schwefel.

In der Natur erfolgt eine Verzahnung von chemischem Gleichgewicht und mikrobieller Aktivität, da Schwefel in den meisten Fällen einem teilweise bakteriell gesteuerten Kreislauf unterliegt. Unter anaeroben Bedingungen setzen Bakterien der Gattung *Desulfovibrio* oxidierten Schwefel als Elektronenakzeptor ein, so daß sie im Laufe ihres Stoffwechsels Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduzieren. Letzterer reagiert zum Teil mit Metallen, vor allem mit Eisen, zu Sulfiden, kann aber auch durch andere Bakterien reoxidiert werden. Es besteht jedoch unter anoxischen Bedingungen der Trend der Festlegung von Schwefel in Form des verbreitetsten Eisensulfids Pyrit.

Vorrangiges Anliegen dieser Arbeit ist es, die Abhängigkeit der Verteilung der Schwefelspeziesanteile von Teufe, Redoxverhältnissen und Sedimentzusammensetzung festzustellen. Darüber hinaus soll die Beziehung von Schwefel zu den Schwermetallen und deren Bindungsformen überprüft werden, um hieraus Aussagen zur schwefelgesteuerten Stoffdynamik von Schwermetallen abzuleiten.

In der einschlägigen Literatur werden zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Schwefelspezies in Sedimenten und Böden vorgestellt. Dabei wird nach dem jeweiligen Blickpunkt Schwefel in verschiedene Bindungsformen aufgeteilt oder entsprechend der Bindungsstärke angesprochen. So werden Böden bei forst- oder landwirtschaftlichen Projekten vor allem in Hinblick auf die Verfügbarkeit von Sulfat untersucht (u. a. BLOEM, 1998; ZUCKER et al., 1986). Bei der Untersuchung von Sedimenten wird versucht, möglichst die natürlichen Schwefelspezies einzeln zu erfassen. Bisher resultieren aus den Extraktionsverfahren überwiegend operationell definierte, mehr oder weniger spezifische Schwefelbindungsformgruppen, die zum Teil durch Kombination mehrerer Extraktionsschritte und anschließender Berechnungen eine weitere Differenzierung erfahren (CANFIELD et al., 1998).

Basierend auf den in der Fachliteratur vorgestellten Verfahren zur sequentiellen Extraktion von Schwefel wurde ein an die Gegebenheiten in diesem Labor angepaßtes Verfahren entwickelt. Dieses zeichnet sich vor allem durch vergleichsweise deutlich verbesserte Nachweisverfahren aus (ICP-OES, ICP-MS).

Zunächst sollten die Untersuchungen an Sedimentkernen aus einer Aue an der Mittelbe bei Wittenberge durchgeführt werden. Dieser Teil der Elbaue unterliegt im Laufe des Jahres einem deutlichen Wechsel des Wasserspiegels und wird regelmäßig überflutet. Die Sedimente sind also zeitweise wassergesättigt, so daß reduzierende Bedingungen eintreten können. Damit besteht die Möglichkeit, daß Umsetzungen der Schwefelspezies, zum Teil mikrobiell gesteuert, erfolgen. Die Elbaue erfüllt somit eine wichtige Voraussetzung bei der Suche nach reduzierten Schwefelspezies. Allerdings sind sowohl vollständig reduzierte oder oxidierte Proben weniger interessant, da hier die Variabilität der zu erwartenden Spezies deutlich eingeschränkt ist und auch vorhersagbar wäre. Unter oxidierenden Verhältnissen ist mit einer Prädominanz von Sulfaten zu rechnen. Allerdings war es zunächst nicht möglich, in der Elbaue vollständig reduzierte Kerne zu gewinnen. Die Untersuchung von Elbauesedimenten wurde daher zunächst zurückgestellt.

Als Alternative zur Elbaue ergab sich die Möglichkeit, Sedimentkerne aus dem Arendsee in der Altmark von Sachsen-Anhalt zu bearbeiten. Die Probennahme erfolgte durch das UFZ Magdeburg unter Leitung von Prof. Dr. SCHARF. Die gewonnenen Profile sind nahezu vollständig reduziert, da der See wegen seiner großen Tiefe eine überwiegend stabile Wasserschichtung aufweist, die den Sauerstoffzutritt im unteren Wasserkörper verhindert. Durch ein hohes Angebot an organischer Substanz wird der vorhandene Sauerstoff zudem durch biologische Stoffwechselprozesse schnell verbraucht. Neben der Schwefelspeziationsanalyse wurden die Sedimente des Arendsees zusätzlich einer Analyse der Bindungsformen von Schwermetallen unterzogen. Außerdem wurden Gesamtgehalte an Haupt- und Spurenelementen, pH, Karbonatgehalt und Mineralzusammensetzung bestimmt.

Um die Ergebnisse aus dem Arendsee mit anderen Daten vergleichen zu können, wurden weitere Lokationen in der Elbaue beprobt. Schließlich gelang es im Bereich von Wittenberge, mehrere, zumindest horizontweise reduzierte Sedimentkerne zu gewinnen. Der Vergleich zwischen beiden Arealen ist insofern von Interesse, als daß die Auenablagerungen im Gegensatz zum Arendsee nur zeitweise einem reduzierenden Milieu unterliegen. Hierdurch ist ein deutlich anderes Spektrum der Schwefelspeziesverteilung als im Arendsee zu erwarten. Die Elbaue bei Wittenberge wurde außerdem bereits im Rahmen von Diplomarbeiten und -kartierungen eingehender untersucht (VAN DER VEEN, 1998; VOGT, 1999, 2000). An den Sedimentprofilen sollen der Einfluß der Diagenese auf die Schwefelspeziation abgeleitet werden. In Kombination mit der Analyse der Bindungsformen von Schwermetallen soll versucht werden, Beziehungen zwischen Schwefel und Schwermetallen zu erkennen sowie deren Veränderungen im Laufe der Zeit zu bestimmen.

**Teil I**

# **Schwefelgeochemie**





# Kapitel 1

## Schwefel in verschiedenen Bindungsformen und Mineralisationen

Die obere kontinentale Kruste weist eine durchschnittliche Schwefelkonzentration von 953 ppm auf (WEDEPOHL, 1995). Seesedimente können zwischen 300 und 64 000 ppm enthalten (URBAN, 1994), während in Böden des humiden Klimabereichs der Schwefelgehalt meist zwischen 200–2 000 ppm liegt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1992). In oberflächennahen bzw. rezenten Ablagerungen liegen die Gehalte im allgemeinen höher als in tieferen bzw. fossilen Sedimenten. Diese Anreicherung wird durch Eutrophierung, Luftverschmutzung<sup>(a)</sup> und Diagenese verursacht. Unterschiede der Schwefelkonzentration im Sediment verschiedener Seen können durch den Sulfatgehalt des Seewassers sowie durch die Eisen- und C<sub>org</sub>-Anteile sowie die H<sub>2</sub>-Partialdrucke im Sediment bedingt sein (HOEHLER et al., 1998). Jedoch stellt keiner dieser Faktoren eine zuverlässige Basis für die Vorhersage der Stoffdynamik von Schwefel im Sediment dar (URBAN, 1994).

Die Anteile der verschiedenen Schwefelspezies variieren im lakustrinen Bereich vor allem zwischen den einzelnen Lokalisationen sehr stark. Die Bestimmung der Schwefelspezies ist wesentlicher Teil der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen, analytischen Verfahren. Eine genauere Beschreibung der Prozeduren findet sich in Kapitel 5 (S. 37). Die einzelnen, in der Natur vorliegenden Schwefelhauptspezies sind nachfolgend beschrieben. Im Vorab sei jedoch angemerkt, daß alle analytischen Verfahren zur Schwefelspeziation lediglich in der Lage sind, operativ zu spezifizieren. Das hier angewendete Extraktionsverfahren teilt Schwefel in sechs Bindungsformen ein, die nicht alle spezifisch sind. Als Beispiel für die operative Spezifizierung sei die ASS-Fraktion (= *acid soluble sulfur* = säurelöslicher Schwefel) genannt, die wohl vor allem Sulfate beinhaltet, aber auch hydrolisierten organischen Schwefel (vgl. Kap. 1.6 und 1.7, S. 12).

Zu den wichtigsten natürlichen Schwefelspeziationen zählen die Metallsulfide. Aufgrund der gegenüber anderen Metallen höheren Konzentration von Eisen in Sedimenten handelt es sich dabei vor allem um Verbindungen zwischen Eisen und Schwefel. Das verbreitetste Eisensulfid stellt Pyrit (FeS<sub>2</sub>) dar, aber auch Spurenelemente bilden Sulfide. Diese sind gerade in bezug auf umweltrelevante Fragestellungen interessant, da unter entsprechenden Bedingungen sulfidisch gebundene Schwermetalle freigesetzt werden können.

---

<sup>(a)</sup>SO<sub>2</sub>-Emissionen aus Kraftwerken (Braunkohle), Zementfabriken, Hüttenwerken und Röstereien: 150 Mt/a (geschätzt); natürliche SO<sub>2</sub>-Emission, z. B. aus Vulkanen: 20 Mt/a (REIMANN & DE CARITAT, 1998)

Tabelle 1.1: Schwefelkonzentrationen in verschiedenen natürlichen Environments

Gestein bzw. Environment	S [ppm]		
	FAIRBRIDGE (1972) <sup>(a)</sup>	BOWEN (1966) <sup>(b)</sup>	URBAN (1994)
Krustendurchschnitt	260		
Ultramafite	300		
Basalte	250		
Granite	270		
Tonschiefer	2400		
Sandsteine	240		
Karbonatgesteine	1200		
Tiefseesedimente	1300		
Seesedimente			300–64 000
Böden	850	700	50–2 000
marine Pflanzen		12 000	
terrestr. Pflanzen	500	3 400	
Meerwasser	885		
Süßwasser	5,5		

<sup>(a)</sup> nach KRAUSKOPF (1967), Appendix III; und andere Quellen

<sup>(b)</sup> BOWEN, H. M. J. (1966): Trace Elements in Biochemistry.–Academic Press.

Zunächst aber soll nach einem kurzen Überblick über Schwefelwasserstoff auf die große Gruppe der Eisensulfide eingegangen werden. Eine ausführliche Zusammenfassung und Bewertung aktueller Arbeiten zum Thema der Eisensulfide, vor allem Pyrit, bietet u. a. CANFIELD & RAISWELL (1991). Allerdings sind dort die Ergebnisse vor allem auf den marinen Bereich bezogen, während in der vorliegenden Arbeit die Schwerpunkte auf das Süßwasserenvironment gesetzt sind.

## 1.1 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff gehört zur Gruppe der Sulfane<sup>(b)</sup>. Bei Raumtemperatur ist es ein farbloses Gas mit einer größeren Dichte als Luft (1,5392 g/l). Es besitzt eine vergleichbar hohe Toxizität wie Blausäure (HCN) (SCHMIDT et al., 1975). Allerdings wird es bereits in geringsten Konzentrationen von 0,025 ppm in der Luft wahrgenommen. Ab etwa einem Gehalt von 700 ppm verursacht Schwefelwasserstoff Bewußtlosigkeit oder tödliche Vergiftung, ohne daß es zuvor bemerkt wird.

Schwefelwasserstoff ist in Wasser gut löslich (1 Volumen H<sub>2</sub>O löst 4,65 Volumen H<sub>2</sub>S bei 0 °C, 3,44 bei 10 °C und 2,61 bei 20 °C). Die Löslichkeit wird durch einen Anstieg von Temperatur und/oder Salinität herabgesetzt (MORSE et al., 1987).

Die Dissoziation von Schwefelwasserstoff erfolgt entsprechend der einer zweiprotonigen Säure. In einem ersten Schritt entsteht HS<sup>−</sup> (Rkt. 1.1; S. 5). Daran anschließend bildet sich S<sup>2−</sup> (Rkt. 1.2). Der Anteil der drei Schwefelformen H<sub>2</sub>S, HS<sup>−</sup> und S<sup>2−</sup> ist pH-abhängig wie in dem Bjerrum-Plot in Abbildung 1.1 deutlich wird.

<sup>(b)</sup>binäre Verbindungen, die nur Schwefel und Wasserstoff enthalten: H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>; H<sub>2</sub>S ist das einzig thermodynamisch stabile Sulfan, das häufig in der Natur vorkommt.

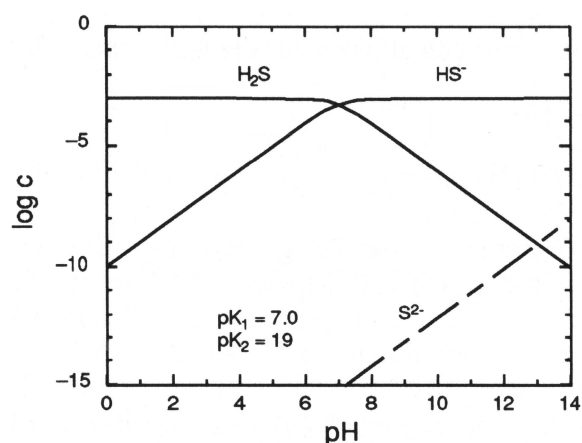
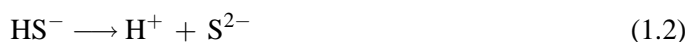


Abbildung 1.1: Dissoziation von Schwefelwasserstoff in Wasser als Funktion des pH (verändert nach SIGG & STUMM, 1996)



## 1.2 Eisensulfide

Eisensulfide lassen sich entsprechend ihrem Verhältnis von Eisen zu Schwefel in Mono- und Disulfide einteilen. Einige Autoren unterscheiden darüber hinaus noch Polysulfide. Zu den Eisenmonosulfiden ( $\text{FeS}_x$ ;  $0,9 < x < 1,5$ ;  $\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-}$ ) werden amorphe bis gut kristalline Mineralisationen gerechnet. Mackinawit, Pyrrhotin und Greigit sind Beispiele aus dieser Gruppe, wobei Greigit auch als Polysulfid angesehen werden kann, da er  $\text{S}^0$  und  $\text{S}^{2-}$  enthält. Die wichtigen Eisendisulfide ( $\text{FeS}_2$ ;  $\text{Fe}^{2+}\text{S}_2^{2-}$ ) sind Pyrit und Markasit.

### 1.2.1 Amorphe Eisenmonosulfide

Amorphe Eisenmonosulfide entstehen aus der Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  in wässriger Lösung bei neutralem pH (MORSE et al., 1987). Bei einem Überschuss von  $\text{H}_2\text{S}$  wandeln sie sich in Mackinawit um, so daß eine Bezeichnung als metastabiles Eisenmonosulfid zutreffender wäre. Die Inkorporation von geringen Mengen an Fe(III),  $\text{S}_n^{2-}$  oder Sauerstoff in der Struktur können Abweichungen in der Stöchiometrie verursachen ( $\text{FeS}_{0,87}$ – $\text{FeS}_{0,92}$ ). Eventuell handelt es sich hierbei auch um eine Mischung aus extrem feinkörnigem Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) und Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ).

Eisenmonosulfidkomplexe ( $\text{FeSH}^+$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SH})_2$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{SH})]^{3+}$ ) besitzen eine sehr geringe Partikelgröße und sind daher selten mit optischen Methoden zu beobachten (RICKARD et al., 1995). Sie können aber durch die Säure-Extraktion nachgewiesen werden.

Amorphe Eisensulfide werden durch Behandlung des Sediments mit Salzsäure unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  als AVS (AVS = *acid volatile sulfides* = säurevolatile Sulfide) zusammen mit weiteren Monosulfiden erfaßt (Rkt. 5.8, S. 44).

### 1.2.2 Mackinawit

In jungen Sedimenten signalisiert eine schwarze Färbung, daß Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) und/oder Greigit enthalten sind. Bei Mackinawit handelt es sich um ein schwefelarmes  $\text{Fe(II)}$ -Sulfid ( $\text{FeS}_{0,9}-\text{FeS}_{0,95}$ ). Zumindest in marinen Sedimenten wird es als Vorläufer von Pyrit angesehen. Bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  entsteht zunächst ein Gel  $[\text{Fe}(\text{HS})_2]$ , das sich innerhalb kürzester Zeit (ms) unter Verlust von  $\text{H}_2\text{S}$  und Wasser zu amorphem  $\text{FeS}$  umbildet. Letzteres nimmt nach mehreren Stunden die Mackinawitstruktur an (CANFIELD & RAISWELL, 1991). Eine vollständige Transformation dauert aber bis zu zwei Jahren (RICKARD et al., 1995). Mackinawit wird sehr leicht oxidiert (MORSE & ARAKAKI, 1993). Bereits unter nur leicht oxidierenden Bedingungen erfolgt eine Umwandlung in Greigit und schließlich in Pyrit (RICKARD et al., 1995).

Natürlicher Mackinawit kommt in Assoziation mit anderen Sulfiderzen vor und zeigt relativ hohe Gehalte anderer Übergangsmetalle (Cr, Ni, Co, Cu). In vielen Lagerstätten stellt es ein wichtiges Nickelerz dar. Es kann also eine größere Menge Kationen mit einem Atomradius ähnlich dem des Eisens aufnehmen (MORSE et al., 1987).

Ein röntgenographischer Nachweis in Sedimenten ist aufgrund geringer Gehalte und Partikelgröße nach HERBERT JR. et al. (1998) kaum möglich; insbesondere da Mackinawit im Sediment fein verteilt oder als *coating* auf anderen Mineralphasen auftritt.

Untersuchungen von CANFIELD et al. (1986) zum Einfluß der Probenbehandlung auf die Schwefelspeziation in Sedimenten zeigen, daß Monosulfide bei der Lufttrocknung offenbar in elementaren Schwefel umgewandelt werden.

Mackinawit wird durch Behandlung des Sediments mit Salzsäure unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  als AVS zusammen mit weiteren Monosulfiden erfaßt (Rkt. 5.8, S. 44).

### 1.2.3 Pyrrhotin

Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ;  $x \approx 0-0,2$ ) ist ein nur gering verbreitetes Produkt der Diagenese. Er besitzt eine komplexe Struktur, so daß seine Bildung wahrscheinlich kinetisch gehemmt ist. In rezenten bis subrezent Sedimenten wurde er bisher nicht nachgewiesen, sondern nur in Sedimentgesteinen („ancient sediments“). Er kommt aber verbreitet als epigenetisches Eisensulfidmineral zusammen mit Greigit und Pyrit in ölhaltigen Schichten vor (RICKARD et al., 1995).

Pyrrhotin wird durch Behandlung des Sediments mit Salzsäure unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  als AVS zusammen mit weiteren Monosulfiden erfaßt (Rkt. 5.8, S. 44).

### 1.2.4 Greigit

Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ;  $[\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{S}^0, 3\text{S}^{2-})]$ ) findet sich in jungen Süßwasser-, Brackwasser- sowie einigen Marschsedimenten reichlich, in denen überschüssiges Eisen mit  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert. In marinen Sedimenten kommt er dagegen nur in Spuren vor.

Er ist eine Hauptkomponente in schwarzen sedimentären Eisensulfiden. Die Bezeichnung von Greigit als Melnikovit ist aufgrund von häufigen Verwechslungen nicht mehr besonders geeignet, allerdings wird Melnikovit in der modernen russischen Literatur weiterhin verwendet (MORSE et al., 1987).

Greigit enthält neben  $S^{2-}$  und Fe(II) sowohl  $S^0$  als auch Fe(III). Daraus kann gefolgert werden, daß zu seiner Bildung aus Mackinawit schwache Oxidantien erforderlich sind, z. B.  $O_2$  oder  $S^0$  (Rkt. 2.3, S. 17). Die Umwandlung erfolgt vermutlich durch oberflächliche Oxidation oder gesteuert über die Zusammensetzung der Lösung (WILKIN & BARNES, 1996, 1997). HERBERT JR. et al. (1998) wiesen Mackinawit mit Greigitzusammensetzung an der Oberfläche nach und deuteten dies als beginnende Transformation von Mackinawit nach Greigit.

Alterungsversuche an amorphem FeS zeigten, daß Greigit bei Anwesenheit signifikanter Mengen von Bisulfid ( $HS^-$ ) nicht aus diesem hervorgeht (CANFIELD & RAISWELL, 1991; SCHOONEN & BARNES, 1991b).

Greigit ist eine mögliche Zwischenstufe bei der Pyritgenese. Eine Umwandlung erfolgt durch sukzessive Oxidation zuerst nach Markasit und schließlich in die stabilere Form Pyrit (RICKARD et al., 1995). Wegen geringer Konzentrationen gelöster Schwefelspezies im lakustrinen im Gegensatz zum marinen Bereich bleibt Greigit erhalten. Die Umwandlung in Pyrit erfolgt also in Süßwassersedimenten langsamer und unvollständig (WILKIN & BARNES, 1997).

Greigit enthält nur geringe Anteile Nickel (0,22 %) sowie Kupfer ( $CuFe_2S_4$ ), aber praktisch kein Mangan und Kobalt (MORSE et al., 1987).

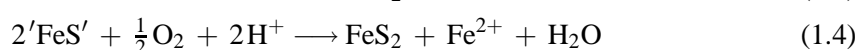
Greigit wird durch Behandlung des Sediments mit heißer Salzsäure als AVS erfaßt (u. a. CUTTER & OATTS, 1987; DAVISON et al., 1985; HUERTA-DIAZ et al., 1998). Die Zugabe von  $SnCl_2$  erhöht die Ausbeute, allerdings wird dann auch schlecht kristalliner Pyrit angelöst (MORSE et al., 1987).

### 1.2.5 Pyrit und Markasit

Pyrit und Markasit besitzen dieselbe chemische Formel ( $FeS_2$ ), unterscheiden sich aber durch ihre Symmetrie. Pyrit ist kubisch, Markasit orthorhombisch. Der pH-Wert hat einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von Pyrit bzw. Markasit (SCHOONEN & BARNES, 1991a,b). Bei einem  $pH < 4$  prädominiert Markasit (RICKARD et al., 1995,  $pH < 5$ ). Mit zunehmendem pH steigt der Anteil von Pyrit, bis schließlich bei einem  $pH > 6$  nur noch Pyrit entsteht. Gleichzeitig nimmt die Kristallgröße ab.

Markasit kommt in Kohlen und sauren Sümpfen vor. Er findet sich nie frühdiagenetisch in marinen, nichtsauren Environments. Pyrit ist das verbreitetste und stabilste Eisensulfid in Sedimenten (BERNER, 1967, zit. in MARNETTE et al., 1993).

Nach MARNETTE et al. (1993) sind zur Bildung von Pyrit metabolisierbare organische Substanz,  $SO_4^{2-}$ , Oxidantien (z. B.  $O_2$ ,  $Fe^{3+}$ ) und verfügbares reaktives Eisen notwendig. In Reaktion 2.5 (S. 17) ist ein möglicher Weg der Pyritbildung dargestellt. Der benötigte, leicht oxidierte Schwefel kann sowohl durch  $S^0$  als auch durch Polysulfide (Rkt. 1.14, S. 12) vertreten sein (URBAN, 1994). Die Pyritbildung muß jedoch nicht nur durch Zufuhr von Schwefel erfolgen (Rkt. 1.3;  $'FeS'$  = vereinfachte Darstellung von Eisenmonosulfiden), sondern kann auch als Eisenverlust der Vorläuferphase verstanden werden (Rkt. 1.4; FURUKAWA & BARNES, 1995).



Nach DAVISON et al. (1985) ist die diagenetische Umwandlung von Eisenmonosulfiden bzw. AVS zu Pyrit in Süßwassersedimenten kein wichtiger Prozeß. Pyrit entsteht vielmehr

direkt aus niedrigen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Konzentrationen. Voraussetzung hierfür ist ein partiell oxidierendes Environment, das durch einen geringen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Umsatz oder durch einen saisonalen Sauerstoffmangel hervorgerufen werden kann.

Hingegen stufen SCHOONEN & BARNES (1991a,b) die direkte Ausfällung von  $\text{FeS}_2$  als eher unbedeutend ein (Rkt. 1.5), da sie bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  sehr langsam verläuft. In Süßwassersystemen soll sich danach Pyrit vor allem über  $\text{FeS}$ -Vorläufer bilden. Bei Vorliegen von Pyritnuklei ist aber ein Wachstum dieser Kristalle aus der Lösung möglich.



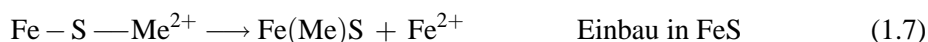
Pyrit und andere Disulfide werden durch Zufügen von  $\text{Cr}^{2+}$  und konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt und zusammen als DiS erfaßt (Rkt. 5.11, S. 45). Pyrit hat jedoch aufgrund seiner erheblich höheren Häufigkeit gegenüber anderen Metallsulfiden den größten Anteil an dieser Fraktion.

Insofern elementarer Schwefel ( $\text{S}^0$ , PolyS) und AVS in vorgeschalteten Elutionsschritten nicht entfernt wurden, werden diese Spezies ebenfalls durch  $\text{Cr}^{2+}$  reduziert und in dieser Fraktion registriert.

### 1.3 Sulfide anderer Metalle

Metalle bilden auf verschiedenen Wegen sowohl eigenständige Sulfide als auch Mischsulfide, vor allem mit Eisen. Ein Beispiel hierfür stellt  $\text{CuFeS}_2$  dar. Hauptsächlich als Monosulfide in Form von  $\text{MeS}$  werden Zink, Cadmium und Blei ausgefällt. Sie reagieren schneller mit  $\text{S}^{2-}$  als Eisen und sind daher auch nicht signifikant pyritisiert, also nur zu sehr geringen Anteilen in Pyrit enthalten (MORSE, 1993; MORSE & LUTHER III, 1999).

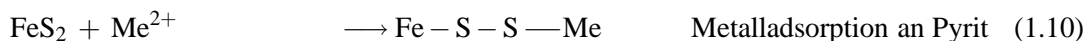
Andere Metalle sind zunächst an Eisenmonosulfiden adsorbiert, um dann in diese eingebaut zu werden (Rkt. 1.6–1.7).



Durch Umsetzung von  $\text{FeS}/\text{Fe}(\text{Me})\text{S}$  zu Pyrit werden die enthaltenen Spurenelemente in das Kristallgitter von Pyrit integriert (Rkt. 1.8–1.9). Wie auch bei den Monosulfiden werden Kationen durch Adsorption oder Inklusion in Pyrit eingebaut (Rkt. 1.10–1.11). Die Aufnahme von Metallen in Pyrit wird allgemein als Pyritisierung bezeichnet. MORSE (1993) zeigte anhand des Vergleichs von DTMP<sup>(c)</sup> zu DOP<sup>(d)</sup> in anoxischen Sedimenten, daß vor allem Kupfer, Molybdän, Chrom, Arsen und Quecksilber mit Pyrit assoziiert sind.

<sup>(c)</sup>DTMP: *Degree of Trace Metal Pyritization* nach HUERTA-DIAZ & MORSE (1992), Anteil der an Pyrit gebundenen Spurenmetalle

<sup>(d)</sup>DOP: *Degree of Pyritization* nach BERNER (1970), Anteil des in Pyrit gebundenen Eisens



Die Festlegung von Metallen unter reduzierenden Bedingungen ist ein umweltrelevanter Prozeß. Zunächst an Metalloxide oder organische Substanz gebundene potentiell toxische Elemente werden im Verlauf der Frühdiagenese freigesetzt. Das sedimentäre organische Material wird durch mikrobiellen Abbau zersetzt, so daß zum einen assoziierte Metalle wieder verfügbar werden, zum anderen ändert sich durch den mikrobiellen Sauerstoffverbrauch das Redoxmilieu von oxisch nach anoxisch. Letztere Veränderung bewirkt einen weiteren Anstieg der potentiell toxischen Metalle im Porenwasser durch die reduktive Auflösung der Metalloxide. Im reduzierenden Milieu mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Angebot können diese freigesetzten Elemente sulfidisch gebunden werden und liegen dann in einer schlecht verfügbaren Form vor. Die toxische Wirkung ist damit wieder vermindert.

Ein umweltrelevanter Reaktionsweg ist die Substitution von Eisen durch toxische Schwermetalle aus dessen Monosulfiden. Da die meisten Monosulfide, z. B.  $\text{CdS}$ , unter reduzierenden Bedingungen eine geringere Löslichkeit besitzen als  $\text{FeS}$ , findet eine Festlegung dieser Elemente statt. Wie bereits oben erwähnt, bilden einige Metalle in geringerem Maße Monosulfide. Sie werden bevorzugt pyritisiert, also in authigenen Pyrit integriert (MORSE, 1993).



Im anoxischen Bereich resultiert somit durch die sulfidische Bindung eine geringere Toxizität der Sedimente, jedoch auch eine Anreicherung von Schwermetallen im Sediment. Der sulfidisch gebundene Anteil umweltrelevanter Elemente ist bei einer Abschätzung der Sedimenttoxizität aber nur dann zu vernachlässigen, wenn das herrschende, reduzierende Milieu erhalten bleibt. Hingegen erfolgt im Laufe einer Änderung des Redoxmilieus zu oxischen Verhältnissen eine Freisetzung der sulfidisch festgelegten Elemente durch die Oxidation der Sulfide, so daß eine erhöhte toxische Wirkung von diesen Sedimenten ausgeht. Die Störung des Redoxmilieus kann z. B. durch eine Aufwirbelung des Sediments im Flachwasserbereich durch Sturmeinwirkung erfolgen, aber auch anthropogene Aktivitäten wie beispielsweise die Ausbaggerung anoxischer Hafenschlicke und die anschließende Deposition auf dem Land verursachen die Oxidation von Sulfiden.

Die Toxizität, die von anoxischen Sedimenten ausgeht, beurteilt DI TORO et al. (1990) nach dem Verhältnis von AVS- zu Cadmiummenge, also nach der monosulfidischen Fraktion. Bei einem relativen Überschuß von AVS ist Cadmium in derartigen Sedimenten vollständig als Monosulfid gebunden, so daß keine toxische Wirkung von Cadmium ausgeht. Diese setzt erst bei einem Überschuß von Cadmium gegenüber AVS ein. Die an die Pyritfraktion gebundenen, potentiell toxischen Elemente sind nach MORSE (1993) ebenfalls zu berücksichtigen, da feinkristalliner Pyrit schnell oxidieren kann und sich innerhalb eines Tages auflösen vermag. Die feinkörnige Fraktion besitzt nach den Angaben von MORSE (1993) einen Anteil von 15–50 % am sedimentären Pyrit.

Die Löslichkeit der hier beschriebenen Sulfide (Kap. 1.3.1–1.3.3, S. 10ff) nimmt in Laborversuchen, die unter Bedingungen ähnlich denen in anoxischen Sedimenten stattfanden, in der

Tabelle 1.2: Löslichkeitsprodukte ( $K_{spa}$ ) verschiedener Metallsulfide (MeS) (LIDE, 1997)

MeS	$K_{spa}$	MeS	$K_{spa}$
MnS	$3 \cdot 10^7$	PbS	$3 \cdot 10^{-7}$
FeS	$6 \cdot 10^2$	CdS	$8 \cdot 10^{-7}$
ZnS (Wurtzit)	$3 \cdot 10^{-2}$	CuS	$6 \cdot 10^{-16}$
ZnS (Sphalerit)	$2 \cdot 10^{-4}$		

Reihenfolge  $MnS > FeS > NiS > ZnS > CdS > CuS$  ab (MORSE & ARAKAKI, 1993). Untersuchungen zur Löslichkeit von reinen Metallsulfiden in kalter Salzsäure wurden von COOPER & MORSE (1998b) durchgeführt. Teilweise werden nur sehr geringe Anteile der Metallsulfide durch Salzsäure gelöst:  $NiS_2$  1 %,  $HgS$  1 %,  $CuS$  2 %,  $Cu_2S$  18 %,  $NiS$  23 %,  $Ni_3S_2$  28 %;  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $PbS$  100 %.

Metallsulfide, die im hier eingehaltenen Lösungsschema zur Definition der Schwefelspezies nicht mit verdünnter Salzsäure (2. Schritt) reagieren, werden erst durch die folgende Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und  $Cr(II)$  gelöst und freigesetzt (4. Schritt), so daß sie nicht als SEM registriert werden. Der Schwefel dieser Verbindungen wird folglich als  $DiS$  erfaßt.

### 1.3.1 Mangan

Alabandit ( $MnS$ ) besitzt als einziges Sulfidmineral eines Übergangs- bzw. Schwermetalls eine höhere Löslichkeit als Mackinawit ( $FeS$ ) (ARAKAKI & MORSE, 1993). Die Löslichkeit anderer Schwermetallsulfide ist um einige Größenordnungen geringer als die von Mackinawit (Tabelle 1.2, S. 10).

Sedimente enthalten Mangan vor allem zunächst in Form von  $Mn(IV)$ -Oxiden bzw. es wird als solches zugeführt. Unter reduzierenden Bedingungen wird Mangan relativ früh, d. h. vor Einsetzen der Sulfatreduktion zu  $Mn(II)$  reduziert, so daß sich Mangankarbonat bzw. Mangancalcit bildet (Rhodochrosit:  $MnCO_3$ ). Daher ist bereits ein großer Teil des Mangans festgelegt, bevor Sulfidionen als Folge der Sulfatreduktion zur Verfügung stehen.

Das Mangansulfid Alabandit ( $MnS$ ) ist nur unter sehr hohen  $H_2S$ -Konzentrationen gegenüber Rhodochrosit thermodynamisch stabil, die in den meisten Sedimenten nur selten erreicht werden. Gelöstes Mangan kann aber an  $FeS$ -Phasen adsorbiert und schließlich pyritisiert werden (hohe DOP-Werte: erhöhte Sulfidkonzentration, erhöhtes  $Mn^{2+}/Fe^{2+}$ -Verhältnis in Lösung; MORSE & LUTHER III, 1999).

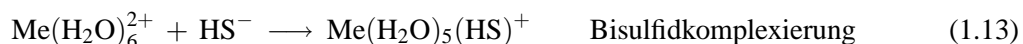
Mineralisationen von Mangan stellen gute Indikatoren für das Redoxmilieu des Substrates dar. Die Unterteilung in oxisch und anoxisch wie auch die weitere Untergliederung von BERNER (1981) basiert vor allem auf jeweils typischen Manganverbindungen, da sich diese relativ schnell geänderten Bedingungen anpassen (Kap. 3, S. 21).

### 1.3.2 Zink, Cadmium und Blei

Nicht alle Metalle werden in gleichem Maße in Pyrit inkorporiert. MORSE & LUTHER III (1999) wiesen nach, daß ein generelles Muster für die Pyritisierung divalenter Spurenmetalle existiert. Demnach nimmt die Konzentration der Spurenmetalle in Pyrit mit einer Zunahme der Wasseraustauschrate der Aquokomplexe ab (Rkt 1.13; Spurenmetallkonz. in Pyrit:  $Cd < Pb < Zn < Mn < Ni < Co$ ; Wasseraustauschrate:  $Pb \approx Cd > Zn > Mn > Co > Ni$ ). Zink, Cadmium



und Blei sind nicht signifikant pyritisiert, da sie aufgrund einer höheren Wasseraustauschrate schneller Metallsulfide bilden, als Eisen dies vermag (MORSE & LUTHER III, 1999). Sie liegen daher vor allem als eigenständige Verbindungen wie z. B. CdS, ZnS und PbS vor (ZAGGIA & ZONTA, 1997).



Sphalerit ist das Zinkmonosulfid (Zinkblende, ZnS), Greenockit (Cadmiumblende, CdS) das entsprechende Cadmiumsulfid. Disulfide dieser Metalle sind Hochtemperaturbildungen ( $\text{ZnS}_2$ ,  $\text{CdS}_2$ ; SCHMIDT et al., 1975). Zink und Cadmium sind in ihren Sulfiden immer divalent (SCHMIDT et al., 1975). Blei existiert nur als PbS (Bleiglanz, Galenit). Das extrem oxydische Redoxpotential, welches für die Bildung von vierwertigem Blei erforderlich ist, liegt weit außerhalb des Stabilitätsbereiches von Sulfiden.

### 1.3.3 Kupfer

Für Kupfer wurden acht Kupfersulfide, neun Cu-Fe-Sulfide sowie eine Vielzahl metastabiler Phasen nachgewiesen. Als Beispiele sind CuS (Covellin, Kupferindig),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Chalkosin, Kupferglanz),  $\text{CuFeS}_2$  (Chalkopyrit, Kupferkies) und  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Bornit, Buntkupferkies) zu nennen. Der Einbau von Kupfer in Pyrit ist eine weitere Möglichkeit der Kupfersulfidbildung. Die komplexe Kupfersulfidmineralogie beruht auf einer schnellen Reaktionskinetik und der starken Komplexierung mit organischer Substanz sowie mit gelösten und festen Sulfiden.

Kupfersulfide lösen sich nur in Salpetersäure vollständig, wobei elementarer Schwefel abgeschieden wird. Untersuchungen zur Löslichkeit von reinen Kupfersulfiden in kalter 1 N HCl zeigten jeweils nur geringe Löslichkeiten: CuS 2 %,  $\text{Cu}_2\text{S}$  18 % (COOPER & MORSE, 1998b). Dies entspricht mineralogischen Befunden, wonach eine Vielzahl natürlicher, chloridischer Kupfermineralisationen auftreten.

## 1.4 Elementarer Schwefel

Elementarer Schwefel ist ein kompliziertes System, zusammengesetzt aus sehr vielen Verbindungen von Schwefel mit sich selbst (SCHMIDT et al., 1975). Die molekulare Form von  $\text{S}^0$  ist Cyclo-Octa-Schwefel ( $\text{S}_8$ ). Die wichtigste Varietät stellt orthorhombischer Schwefel dar ( $\text{S}_\alpha$ ), da sie die einzige stabile Form bei Raumtemperatur ist. Schwefelmilch besitzt die kristalline Struktur von  $\text{S}_\alpha$  (SCHMIDT et al., 1975). Andere Formen des elementaren Schwefels sind zumeist sehr lichtempfindlich und zerfallen unter natürlichen Bedingungen schnell. Sulfidphasen (z. B.  $\text{H}_2\text{S}$ ) stellen Vorläufer von  $\text{S}^0$  dar. Er bildet sich z. B. durch Oxidation von  $\text{HS}^-$  durch Goethit (PYZIK & SOMMER, 1981) oder durch mikrobielle Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$  (ZAJIC, 1969).

Elementarer Schwefel ist an der Umsetzung von Monosulfid zu Greigit und schließlich zu Pyrit beteiligt (Kap. 1.2.4 u. 1.2.5, S. 6.; Rkt. 2.3 u. 2.4, S. 17).

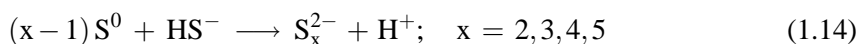
Die hier dargestellten Befunde waren für die vorgenommenen Untersuchungen insofern von Belang, als in den Proben während Lagerung und Manipulation  $\text{S}^0$ , z. B. durch Oxidation von Mackinawit, entstehen kann.

Elementarer Schwefel ist hydrophob und wird durch organische Lösungsmittel extrahiert. In dieser Arbeit wird ein Gemisch aus Methanol und Toluol (3:1) verwendet. Andere Autoren verwenden z. B. Aceton oder  $\text{CS}_2$ . Im sequentiellen Verfahren werden neben  $\text{S}_8$  auch nonpolare

organische Polysulfide mit geringem Molekulargewicht extrahiert (FERDELMAN et al., 1991; HENNEKE, 1993; HENNEKE et al., 1997).

## 1.5 Polysulfide

Polysulfide ( $S_x^{2-}$ ) bestehen aus unterschiedlich langen Ketten von Schwefelatomen. Sie resultieren aus der Oxidation von Bisulfidanionen ( $HS^-$ ), bei der auch elementarer Schwefel gebildet werden kann (LUTHER III & CHURCH, 1992). Eine weitere Quelle für Polysulfide ist auch die Reaktion von  $HS^-$  mit elementarem Schwefel (Rkt. 1.14; GIGGENBACH, 1973). Mit zunehmender Kettenlänge, also der Anzahl der Schwefelatome ( $x$ ), steigt die Tendenz, in elementaren Schwefel zu zerfallen. Die wasserlöslichen Polysulfide zersetzen sich in wässriger Lösung zu einer Mischung unterschiedlich langer Polysulfide (SCHMIDT et al., 1975). Sie sind zumindest in tidal beeinflussten Sedimenten ein wichtiger Bestandteil des Porenwassers.



Die Reaktivität der Polysulfide ist relativ hoch. Sie reagieren sowohl mit Metallen als auch mit organischer Substanz. In der Literatur wurden verschiedene, meist amorphe Schwermetallverbindungen beschrieben, u. a. mit Blei, Zink, Cadmium und Kupfer (SCHMIDT et al., 1975).

Polysulfide stellen auch wichtige Vorläufer bei der Pyritgenese dar (HOWARTH, 1979). Durch die relativ schnell ablaufende Reaktion zwischen Polysulfidionen und zweiwertigem Eisen bildet sich Pyrit in Form von Einkristallen (LUTHER III, 1991). Der indirekte Weg, bei dem Pyrit aus Eisenmonosulfid und elementarem Schwefel entsteht, gilt als vergleichsweise langsam. Der so gebildete Pyrit liegt dann in Form framboidaler Aggregate vor (BERNER, 1970).

Die Reaktion mit organischen Verbindungen erfolgt nach FRANCOIS (1987) an der Grenze zwischen oxischem und anoxischem Milieu. Daraus resultiert ein Anstieg des Schwefelgehaltes der organischen Substanz, was sich im C/S-Verhältnis zeigt.

Die organischen Polysulfide besitzen die allgemeine Formel:  $R-S_x^-$  bzw.  $R-S_x-R$  ( $x \geq 3$ ). Sie liegen sowohl in zyklischer als auch in linearer Form vor (HENNEKE et al., 1997). Sie werden mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, nachdem sie zuvor durch Salzsäure, z. B. im Rahmen der AVS-Extraktion, aufgeschlossen wurden. Die Säure bewirkt die Umwandlung in elementaren Schwefel (HENNEKE, 1993; HENNEKE et al., 1997). Daher können die gleichen Lösungsmittel eingesetzt werden wie bei der Extraktion von elementarem Schwefel.

## 1.6 Organischer Schwefel

Organischer Schwefel läßt sich entsprechend der Bindungsform des Schwefels in zwei Gruppen aufteilen: C–O–S und C–S. Zu ersterer gehört der Ester-Schwefel, bei dem es sich also um organische Sulfate mit indirekter Bindung von S an C handelt (C–O–SO<sub>3</sub>). Beispiele für Ester-Schwefelverbindungen sind Cholinsulfat, Phenolsulfat und sulfathaltige Polysaccharide. Polysaccharide können z. B. im Sediment von Bakterien und Algen produziert werden.

Schwefelhaltige Aminosäuren bilden den größten Teil der zweiten Gruppe, dem C-gebundenen Schwefel, der sich durch direkte Bindung von Schwefel an Kohlenstoff auszeichnet.

Hierzu zählen Peptide, Proteine, Aminosäuren<sup>(e)</sup>, Koenzyme, sulfathaltige Lipide (Sulfolipide), Sulfon und heterocyclische Verbindungen.

Seesedimente können organischen Schwefel aus verschiedenen Quellen enthalten. Durch die Reaktion von Sulfiden bzw. reduzierten Schwefelspezies ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_x^{2-}$ ,  $\text{S}^0$ ) mit organischer Substanz („organic rich matrix“) erfolgt in-situ eine Anreicherung der organischen Substanz mit Schwefel (MOPPER & TAYLOR, 1986, zit. in HORDIJK et al., 1989; NRIAGU & SOON, 1985). Isotopenuntersuchungen weisen ebenfalls darauf hin, daß organischer Schwefel nicht direkt aus der abgelagerten organischen Materie abzuleiten ist. So unterliegt diese einem starken Abbau am Übergang von Wasser zu Sediment (80 %). Eine weitere Herkunftsmöglichkeit stellt allochthoner organischer Schwefel aus Streu und Bodenmaterial der Umgebung (NRIAGU & SOON, 1985) bzw. organischer Detritus dar (KING & KLUG, 1980, zit. in HORDIJK et al., 1989). Die schwefelhaltigen Polysaccharide werden von Algen und Bakterien produziert. Weitere Verbindungen stellen sulfathaltige Phenole und Lipide sowie Cholinsulfat und Thiole<sup>(f)</sup> dar.

Die Herkunft von organischem Schwefel läßt sich aus dem C/S-Verhältnis des Sediments ableiten. Ein niedriges Verhältnis weist auf die Deposition von überwiegend anorganischem Schwefel hin, während ein hohes die dominierende Ablagerung primär organischen Schwefels (Detritus, Seston, etc.) anzeigt (NRIAGU & SOON, 1985).

Labile organische Verbindungen bilden den Hauptteil der ASS-Fraktion (ASS = *acid soluble sulfur*). Sie lassen sich von löslichen und HCl-hydrolysierbaren organischen Schwefelverbindungen ableiten (z. B. schwefelhaltige Polysaccharide und Aminosäuren). Organischer Schwefel wird je nach Stabilität als säurelöslicher Schwefel (ASS) oder in der organischen Fraktion der sequentiellen Schwefelextraktion erfaßt ( $\text{S}_{\text{org}}$ ). Da die Extraktion von AVS bzw. ASS bei der hier angewendeten Methode unter Erhitzen erfolgt, wird ein größerer Teil der labilen organischen Schwefelverbindungen bereits in diesem Schritt freigesetzt, als dies bei Raumtemperatur der Fall sein würde (CHEN et al., 1997). Der überwiegende Teil der organischen Schwefelverbindungen wird aber erst im letzten Schritt aufgeschlossen ( $\text{S}_{\text{org}}$ ).

## 1.7 Sulfate

Im Süßwasserbereich ist die Konzentration von gelöstem Sulfat erheblich geringer als im marinen Milieu. Die marine Sulfatkonzentration liegt bei 28 mmol/l (900 ppm S). Süßwasser erreicht etwa 1 % des marinen Sulfatgehaltes. Infolge der mikrobiellen Sulfatreduktion nimmt der Sulfatgehalt generell stark nach unten ab.

Sulfate können in Karbonaten (Calcit, Dolomit) okkludiert sein, so z. B. Gips, Anhydrit, Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ) und Baryt. In marinen Karbonatmineralen wurde ein Gehalt von 200 bis 24 000 ppm ermittelt, wobei insbesondere Skelettkomponenten relativ hohe Sulfatanteile aufweisen (STAUDT & SCHOONEN, 1995).

Möglich ist auch die Adsorption an Eisenoxide/-hydroxide (CHEN et al., 1997). Neben konkreten Sulfatmineralen enthalten auch viele Organika Sulfat (labile organische Verbindungen:

<sup>(e)</sup>Cystein:  $\text{HCSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , Cystin:  $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , Methionin:  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

<sup>(f)</sup>früher wegen Affinität zu Quecksilberverbindungen als Mercaptane bezeichnet (lat. *mercurio aptum*); den Alkoholen analoge Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R-SH}$ , bei denen der Sauerstoff der Alkohols durch Schwefel ersetzt ist (FALBE & REGITZ, 1991)

Sulfat-Ester, schwefelhaltige Aminosäuren) (NRIAGU & SOON, 1985). Thiosulfate, Thionate und Polythionate kommen generell in niedrigen Konzentrationen in Seesedimenten vor (NRIAGU et al., 1979; NRIAGU & SOON, 1985).

Sulfate werden in der ASS-Fraktion erfaßt. Sie enthält zusätzlich labile organische Schwefelverbindungen (Sulfat-Ester, etc.), die in der heißen Salzsäure hydrolysieren (NRIAGU & SOON, 1985).

## Kapitel 2

# Schwefelkreislauf und -diagenese

Gelöstes Sulfat, metabolisierbare organische Substanz und reaktive Eisenminerale stellen die drei Hauptkomponenten sowie die Hauptkontrollgrößen des Schwefelkreislaufs dar. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Ablauf der einzelnen Prozesse. Als stabiles Endprodukt fällt  $\text{FeS}_2$  in Form von Pyrit oder, unter saureren Bedingungen, Markasit an. Die Bezeichnung „Endprodukt“ ist natürlich nur unter der Voraussetzung korrekt, daß das System reduzierenden Bedingungen unterliegt. Oxidative Prozesse können  $\text{FeS}_2$  zersetzen und die Produkte dem Kreislauf wieder zuführen. Aus Abbildung 2.1 wird auch ersichtlich, daß Bakterien einen entscheidenden Einfluß auf den Stoffkreislauf sowie die Schwefelspeziation haben (LEONARD et al., 1993).

### 2.1 Schwefelquellen im lakustrinen Bereich

Die Schwefelzufuhr im lakustrinen Bereich kann über den Eintrag aus der Atmosphäre, durch Verwitterung, Grundwasser, Oberflächenabfluß, Flußzulauf, Düngerausbringung, Bewässerung und Minenwässer erfolgen (WHELPDALE, 1992). Diese Quellen können sich sowohl direkt, als auch indirekt über das Einzugsgebiet auf den See auswirken.

In intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten wird Schwefel vor allem in Form von Sulfat ausgewaschen, da dieser in den meisten Böden, also solchen mit schwach sauren bis neutralen Bedingungen, sehr mobil ist. Über das Sickerwasser wird der Schwefel schließlich in das lakustrine Milieu transportiert. In BLOEM (1998) werden für die jährliche SchwefelAuswaschung im Bereich Uelzen zwischen 1991 und 1993 Werte von 50 bis 60 kg ha<sup>-1</sup> S angegeben. Bezogen auf das Einzugsgebiet des Arendsees ergäben sich 149–179 t a<sup>-1</sup> S, die in den See eingetragen werden könnten.

Bis Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts wurden in den alten Bundesländern schwefelhaltige Düngemittel wie z. B. Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Superphosphat<sup>(a)</sup> verwendet (BLOEM, 1998). In jüngster Zeit werden wieder Schwefeldünger ausgebracht, da infolge des Rückgangs der atmosphärischen Schwefeldeposition Mangelerscheinungen an Kulturpflanzen aufgetreten sind (BLOEM, 1998). Eingesetzt werden elementarer Schwefel, Sulfat, Thiosulfat und Sulfit (HANEKLAUS, 2001).

---

<sup>(a)</sup>Superphosphat enthält Schwefel aus der Produktion:  
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$$
  
Phosphorit      Schwefelsäure      Superphosphat      Ca-Sulfat

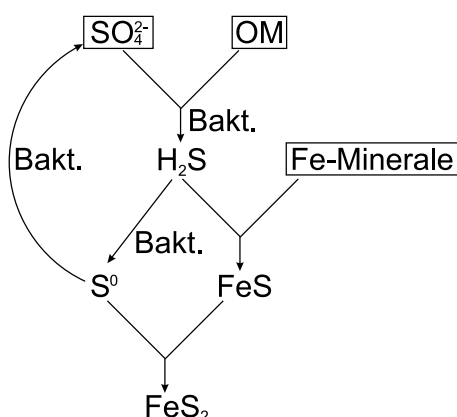


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufs unter anaeroben Bedingungen nach BERNER (1984)

Die atmosphärische Deposition besteht aus einer nassen und einer trockenen Komponente. Vulkanische Gase und „sea spray“ stellen natürliche Quellen für Schwefel in der Atmosphäre dar. Seit der Industrialisierung dominieren anthropogene Quellen, da der Schwefelgehalt der Luft durch den Verbrauch fossiler Energieträger (Kohle, Öl) stark angestiegen ist. Gerade die in Ostdeutschland geförderte Braunkohle besitzt einen recht hohen Schwefelgehalt ( $\leq 3\% \text{ S}^{(b)}$ ). Erst in jüngster Zeit ist dieser Wert rückläufig infolge von Rauchgasentschwefelung, Schließung vieler Betriebe in den neuen Bundesländern und der bevorzugten Verwendung schwefelärmerer Kohle und Öl. In Sachsen-Anhalt sank der  $\text{SO}_2$ -Ausstoß von 1,1 Mt  $\text{SO}_2$  in 1994 auf 0,05 Mt  $\text{SO}_2$  in 1998 (LAU SACHSEN-ANHALT, 2001). Die atmosphärische Deposition wirkt sich nach COOK & KELLY (1992) vor allem in kleineren Seen aus (ca. 5–50 ha).

Eine Schätzung für den Arendsee<sup>(c)</sup> ergibt für das Jahr 1997 bezogen auf die Seefläche eine jährliche atmosphärische Gesamtdeposition von  $4,9 \text{ t a}^{-1} \text{ S}$ . Im Vergleich zur Eintragung von Schwefel aus Düngemitteln ist dieser Anteil gering, wenn er auch aufgrund der deutlich stärkeren  $\text{SO}_2$ -Emission zu Zeiten der DDR noch höher war. Der Einfluß auf den Schwefelhaushalt ist dennoch eher gering, insbesondere wenn die Verdünnung durch das große Volumen des Arendsees berücksichtigt wird.

## 2.2 Sulfatreduktion

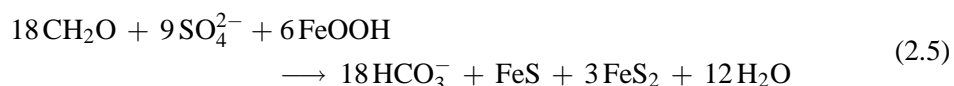
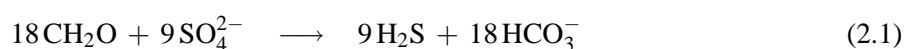
Sulfat ist als Schwefelquelle für die Bildung von Eisensulfiden nur in Zusammenhang mit biologischen Prozessen von Bedeutung, da es unter  $250^\circ\text{C}$  auf rein anorganischem Wege nicht reduzierbar ist (OHMOTO & LASAGA, 1982). Die Reduktion von Sulfat bzw. Sulfit, Thiosulfat und Schwefel zu Schwefelwasserstoff erfolgt durch Bakterien der Gattung *Desulfovibrio*. Sie

<sup>(b)</sup>FRIEDRICH-EBERT-STIFTUNG (1990): Braunkohle aus Leipzig/Bornaer Revier  $\leq 3\% \text{ S}$ ; DDR-Kraftwerk (1964, 1975 errichtet):  $30\text{--}50 \text{ g SO}_2 \text{ pro kWh} \leftrightarrow$  heutiger technischer Standard:  $0,75 \text{ g SO}_2 \text{ pro kWh}$ ; bis 1990:  $5 \text{ Mt SO}_2/\text{a}$  ausgestoßen: resultiert vor allem aus Verbrennung schwefelhaltiger Braunkohle

<sup>(c)</sup>LAU SACHSEN-ANHALT (2001): Gesamtdeposition: Jahresmittel 1997: Wanzleben =  $2,59 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ S}$  bzw.  $945 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1} \text{ S}$

beziehen die notwendige Energie aus organischem Material (KLAPPER, 1992). Der entstandene Schwefelwasserstoff reagiert nur zum Teil mit Metallen, vor allem Eisen, zu Sulfiden. Andere Bakterien, wie die chemoautotrophen Gattungen *Thiobacillus*, *Thiothrix* und *Beggiatoa* oxidieren  $\text{H}_2\text{S}$  über Zwischenstufen wiederum bis zum Sulfat. Sie leben im Grenzbereich zwischen aerobem und anaerobem Milieu. Auch photoautotrophe Bakterien (Chlorobacteriaceae, Thiobacteriaceae), die im anaeroben Bereich zu finden sind, setzen reduzierten Schwefel zu Sulfat um (KLAPPER, 1992). Die Reoxidation von  $\text{H}_2\text{S}$  ist also nicht allein an das oxidierende Milieu gebunden, sondern kann auch biologisch katalysiert unter anaeroben Bedingungen erfolgen.

Die Reaktionsgleichungen 2.1–2.4 zeigen den Ablauf der für die Bildung von (framboidalem) Pyrit notwendigen Zwischenschritte auf (BERNER, 1970, 1984; CANFIELD & RAISWELL, 1991).



Zunächst erfolgt die mikrobiell katalysierte Reduktion von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (Rkt. 2.1). Schwefelwasserstoff reagiert mit Eisenoxiden ( $\text{FeOOH}$ ) zu Eisenmonosulfid ( $\text{FeS}$ ) und elementarem Schwefel ( $\text{S}^0$ ) (Rkt. 2.2). An Stelle von elementarem Schwefel können auch Polysulfide ( $\text{S}_x^{2-}$ ) an der Umsetzung beteiligt sein. Aus  $\text{FeS}$  und  $\text{S}^0$  kann nun über die Zwischenstufe Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) entstehen (Rkt. 2.3 und 2.4). Möglich ist aber auch die direkte Bildung von Pyrit ohne einen weiteren Zwischenschritt (Rkt. 1.3, S. 7). Das in der Reaktionsgleichung 2.5 angegebene Verhältnis von Schwefel, Eisen und organischer Substanz, die abgebaut wird, um Pyrit zu bilden, gilt nur für ideale Bedingungen. Die Menge an abgebauter organischer Materie ist in Wirklichkeit größer, da nicht alles  $\text{H}_2\text{S}$  aus der bakteriellen Sulfatreduktion als Pyrit oder andere Metallsulfide gefällt wird. Im marinen Bereich mit oxischem, überlagerndem Wasser wird bis zu 90 % des  $\text{H}_2\text{S}$  zu Sulfat reoxidiert (JØRGENSEN, 1978; WESTRICH, 1983, zit. in BERNER, 1984). In vollständig reduzierten Milieus, d. h. Sediment und überlagerndes Wasser sind anoxisch, sollte die Reoxidation dagegen minimal sein.

Das Angebot von Sulfat ist im Süßwasserbereich der Hauptbegrenzungsfaktor der Pyritgenese (BERNER, 1984; BERNER & RAISWELL, 1984; MARNETTE et al., 1993; TUTTLE et al., 1990). Im Meerwasser liegt die Sulfatkonzentration bei 900 mg/l und erreicht somit nahezu die Gipssättigung. Die Sulfatwerte im Süßwasser sind demgegenüber hochvariabel, jedoch deutlich niedriger. Aus dem Sulfatgehalt des jeweiligen limnischen Milieus können allerdings keine verlässlichen Vorhersagen über den Schwefelgehalt der Sedimente getroffen werden (URBAN, 1994).

Durch die bakterielle Sulfatreduktion nimmt überdies die Konzentration an gelöstem Sulfat im Sediment schnell ab, so daß bereits in einer geringen Tiefe von wenigen Zentimetern alles Sulfat verbraucht ist (NRIAGU & SOON, 1985). Als Folge enthalten Süßwassersedimente nur wenig Pyrit, aber viel organische Substanz.

Der Einfluß des geringen Sulfatgehaltes im lakustrinen Bereich zeigt sich auch deutlich durch das relative Fehlen der Korrelation von Pyritschwefel<sup>(d)</sup> zu  $C_{org}$  sowie ein hohes C/S-Verhältnis<sup>(e)</sup> (BERNER, 1984). Möglicherweise ist die mangelnde Korrelation zwischen  $C_{org}$  und S (DiS) auch auf häufigere und massivere Schwankungen der verschiedenen Parameter in den erheblich kleineren Seen im Gegensatz zum marinen Bereich zurückzuführen.

In Seen unterliegt die Zirkulation des Wasserkörpers je nach Klimazone und Seegeometrie (flach/tief kombiniert mit kleiner/großer Oberfläche) jahreszeitlichen Schwankungen. In den gemäßigten Breiten ist der dimikte Seetyp verbreitet. Dieser ist durch die Ausbildung stabiler Wasserschichten im Sommer und einer Stagnation im Winter gekennzeichnet. Aus der periodisch eingeschränkten Wasserzirkulation resultiert auch eine Einschränkung des Austausches, z. B. von Sauerstoff, zwischen den Wasserschichten. Dies ist eine der Voraussetzungen für reduzierende Bedingungen am Seeboden.

Die relativ geringe Größe von lakustrinen Wasserkörpern bedingt auch eine höhere Empfindlichkeit gegenüber jahreszeitlichen Temperaturschwankungen. Da es sich bei der Sulfatreduktion um einen bakteriell gesteuerten Prozeß handelt, können sich auch relativ geringe Temperaturänderungen auf den Schwefelumsatz auswirken (LEONARD et al., 1993).

## 2.3 Pyritbildung in Süßwassersedimenten

Die Entstehung von Pyrit setzt neben dem Vorhandensein von Eisen und Schwefel reduzierende Bedingungen im Sediment voraus. Er bildet sich insbesondere an der Grenze zwischen oxischer und anoxischer Zone, wo Fe(II)- und Sulfidionen über das reduzierte Sediment und Oxidantien (z. B.  $O_2$ ,  $S^0$ ; vgl. Rkt. 2.4) aus der oxischen Zone zugeführt werden.

Während wie im vorherigen Kapitel dargestellt Sulfat im Süßwasserbereich der Hauptkontrollfaktor der potentiell gebildeten Pyritmenge ist, gilt Eisen bzw. reaktives Eisen<sup>(f)</sup> demgegenüber vor allem im marinen Bereich als begrenzende Größe. Nach BERNER (1984) wird der Pyritgehalt durch die Reaktivität der Eisenminerale kontrolliert. Besonders reaktive Minerale stellen feinkörnige „hydrated ferric oxides“<sup>(g)</sup> dar, wie sie bei der kontinentalen Verwitterung anfallen. Beispiele für Eisenquellen der Pyritbildung sind Eisenoxide, z. B. Hämatit, und vor allem Eisenoxyhydroxide (Goethit, Lepidokrokit, Ferrihydrit u. a.). Sofern diese Minerale allerdings im Verlauf der Diagenese bereits umgesetzt worden sind, verläuft der weitere Anstieg des Pyritgehaltes in den Sedimenten sehr langsam (CANFIELD & RAISWELL, 1991). Demnach bleibt festzustellen, daß der Eisengesamtgehalt so gut wie nie für die Pyritbildung ausschlaggebend ist.

<sup>(d)</sup>BERNER (1984) und BERNER & RAISWELL (1984) setzen voraus, daß S bzw. Pyritschwefel in den meisten (normalmarinen) Sedimenten  $S_{tot}$  entspricht (Ausnahmen: Kalke, Sandsteine).

<sup>(e)</sup>Arendsee: keine Korrelation zwischen DiS und  $C_{org}$  (Abb. 7.10, S. 77), aber deutl. Kor. zu  $S_{tot}$ ; Bühnenfeldsedimente der Elbe (VAN DER VEEN, 1997) mit hohem C/S-Verh. (Vergleich aufgrund hoher Probenzahl angestellt)

<sup>(f)</sup>Def. 1: gelöstes Fe nach 1 min Kochen in 12 N HCl (BERNER, 1970);

Def. 2: Fe, das durch Schütteln von 0,1 g Sediment über Nacht mit 15 ml 5,5 N HCl extrahiert werden kann (aus Austauschkomplexen, AVS, vielen Fe-Oxiden,  $FeCO_3$ , Fe zwischen Tonmineralgittern, aus org. Komplexen); mögliche Berechnung über die Schritte 1, 2 und 3 der seq. Extraktion nach JAKOB et al. (1990) und Fe aus SEM

<sup>(g)</sup>sollte leicht reduzierbarer Fraktion der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) entsprechen



### 2.3.1 Kontrollgrößen für die Pyritbildung

#### 2.3.1.1 Organische Substanz

Pyrit entsteht im Süßwassermilieu ebenso wie im marinen Bereich im allgemeinen als Produkt der mikrobiellen Sulfatreduktion. Bakterien gewinnen bei der Zersetzung organischer Substanz Energie, wobei Sulfat als Elektronenakzeptor dient. Dieser biologische Prozeß setzt leicht abbaubares organisches Material voraus, das vor allem unter euxinischen Bedingungen die Sedimentoberfläche unbeschadet erreicht (BERNER, 1984). In dem Fall daß die organische Substanz jedoch bereits oxidativen Abbauprozessen ausgesetzt war, vermindert sich der leicht abbaubare Anteil im Sediment, so daß den anaeroben Bakterien im folgenden weniger Material zur Verfügung steht.

#### 2.3.1.2 Acidität

Die Acidität kontrolliert bei der Bildung von Eisendisulfiden, ob bevorzugt Pyrit oder Markasit entstehen. Unter stark sauren Bedingungen ( $\text{pH} < 4$ ) prädominiert Markasit. Mit Zunahme des pH wächst der Anteil von Pyrit, bis ab pH 6 fast ausschließlich Pyrit vorkommt. Der Säurestatus nimmt auch Einfluß auf die Kristallgröße. So verringert sich diese mit steigendem pH (SCHOONEN & BARNES, 1991b).

#### 2.3.1.3 Schwefelzufuhr und -quellen

Elementarer Schwefel beteiligt sich an der Umsetzung von amorphen Eisenmonosulfiden in Eisendisulfide (Rkt. 1.3, S. 7). Er kann entweder fest als  $\text{S}^0$  oder gelöst/aquatisiert als Polysulfid ( $\text{S}_x\text{S}^{2-}$ ) vorliegen. Fester  $\text{S}^0$  kann mit Wasser und aquatisiertem  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{HS}^-$  reagieren und in Abhängigkeit vom pH Polysulfide ( $\text{pH} > 7$ ), Thiosulfate ( $\text{pH} > 6$ ) oder Polythionate ( $\text{pH} < 6$ ) bilden (ARNSTON et al., 1960, zit. in SCHOONEN & BARNES, 1991b). Kristallinitätsgrad und Modifikation von elementarem Schwefel haben nach SCHOONEN & BARNES (1991b) für die Umsetzung mit Eisen keine Bedeutung.

#### 2.3.1.4 Sedimentationsrate

Unter nichteuxinischen Bedingungen, also in Gegenwart von Sauerstoff in der Wassersäule, beeinflußt nach BERNER (1984) die Sedimentationsrate die Verfügbarkeit reaktiver organischer Substanz. Dies ist leicht nachvollziehbar, da die organische Substanz an der Sedimentoberfläche dann durch aerobe Bakterien abgebaut werden kann (vgl. Kap. 2.3.1.1). Das Sediment selbst wird durch den aeroben Abbau organischen Materials schnell sauerstofffrei.

Eine hohe Sedimentationsrate hat eine größere Verfügbarkeit von reaktiver organischer Substanz zur Folge. Daraus resultiert eine höhere Rate der bakterielle Sulfatreduktion, so daß mehr  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet wird. Folglich kann im absoluten Maßstab auch mehr FeS und schließlich mehr  $\text{FeS}_2$  entstehen.

Eine geringe Sedimentationsrate verursacht unter oxidierenden Bedingungen der Wassersäule einen stärkeren Abbau der reaktiven organischen Substanz. Daraus folgt eine verminderte Sulfatreduktion, da der Anteil der leicht metabolisierbaren Organik bereits durch im oxidischen Bereich aktive Bakterien abgebaut wurde. Unter durchweg euxinischen Bedingungen kann hingegen auch bei einer geringen Sedimentationsrate eine hohe Pyritbildungsrate herrschen. Aus

dem Zusammenhang zwischen Sedimentationsrate und organischer Substanz bzw. dem Pyritgehalt folgt eine positive Korrelation zwischen  $C_{\text{org}}$  und Pyritschwefel (DiS)<sup>(h)</sup>.

### 2.3.1.5 Zeit

Untersuchungen von SCHOONEN & BARNES (1991b) zeigten, daß sich amorphes Eisenmonosulfid innerhalb von 4 h in Mackinawit umwandelt. Wenn Polysulfide als Schwefelquelle eingesetzt wurden, dauerte der Prozeß 96 h. Nach weiteren zwei Tagen fand die Umwandlung in Greigit statt. Weitere zwei Tage später setzte die Bildung von Pyrit ein. Die entstandenen Produkte waren schlecht kristallin. Auch nach zwei Monaten hatte sich keine typische Pyritmorphologie entwickelt ( $\text{pH} > 6$ ).

Nach DONALD & SOUTHAM (1999) katalysieren sulfatreduzierende Bakterien die Umwandlung von FeS nach  $\text{FeS}_2$  (Raumtemperatur und Normaldruck). Bakteriell gebildetes  $\text{FeS}_2$  zeichnet sich durch die Ablagerungen von nur 25 nm dünnen Schichten mit sehr geringer Ausdehnung aus, während chemisch gefälltes  $\text{FeS}_2$  mit 150–200 nm relativ große Kristalle bildet. Außerdem lag in den Experimenten das „bakterielle“  $\text{FeS}_2$  als pseudohexagonaler Pyrit oder als Markasit vor. Die Autoren führen dies auf die Bildung organischer Säuren während der Zersetzung von Zellen (Zellautolyse) und damit einer Erniedrigung des pH zurück. Nach 120 Tagen konnten auch kubische Kristalle nachgewiesen werden.

Offenbar immobilisieren die Bakterien FeS an ihrer inneren und äußeren Zelloberfläche<sup>(i)</sup>. Organoschwefelverbindungen könnten ebenfalls an der bakteriell gesteuerten Pyritbildung beteiligt sein.

---

<sup>(h)</sup>positive Korrelation zwischen  $C_{\text{org}}$  und Pyritschwefel:  $\pm$ konstanter Anteil an organische Substanz verwendet für Pyritbildung, übrig bleibender ungenutzter Anteil an organischer Substanz sollte positiv mit Pyrit korrelieren

<sup>(i)</sup> $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow$  anionische Zelloberflächenpolymere + biogenes  $\text{H}_2\text{S}$  (BEVERIDGE (1981) zit. in DONALD & SOUTHAM, 1999).

## Kapitel 3

# Einschätzung des Redoxmilieus

Unter dem Aspekt des Redoxmilieus läßt sich das sedimentäre Environment entsprechend BERNER (1981) neben dem oxischen und anoxischen Bereich in weitere Unterteilungen des anoxischen Milieus gliedern (Abb. 3.1). Die Einteilung erfolgt aufgrund des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff bzw. Schwefelwasserstoff im Sediment, da beide Spezies sich gegenseitig ausschließen. Als weiteres Kriterium dienen charakteristische, authigene Mineralphasen.

Die Ausbildung der verschiedenen Redoxzonen beruht auf dem mikrobiellen, aeroben bis anaeroben Abbau der organischen Substanz. Die dissimilatorischen Vorgänge setzen Elektronen frei, so daß diese an bestimmte Elektronenakzeptoren gebunden sind. Mit abnehmendem Energiegewinn werden Sauerstoff (aerober Abbau), Nitrat (Denitrifikation), Mangan(IV) (Manganreduktion), Eisen(III) (Eisenreduktion), Sulfat (Sulfatreduktion) und Hydrogencarbonat (Methanogenese/Fermentation) reduziert (BERNER, 1980). Aus der Reduktion bestimmter oxidierter Verbindungen, z. B. Mn(IV)-Oxide, und der anschließenden Neubildung reduzierter Mineralisationen, z. B. Mn(II)-Karbonate, ergeben sich schließlich die charakteristischen Mineralparagenesen, die zur Einordnung von Sedimenten verwendet werden können.

Allerdings besteht nicht in allen sedimentären Environments eine klare Trennung der sich aus den jeweiligen Elektronenakzeptoren ergebenden, einzelnen Zonen. Verschiedene Autoren weisen auf Überlappungen der verschiedenen Redoxprozesse insbesondere unter Süßwasserbedingungen hin (POSTMA & JAKOBSEN, 1996, u. a.). Bei geringen Sulfatreduktionsraten laufen Sulfatreduktion und Methanogenese nebeneinander ab. Geringe Sulfatgehalte favorisieren offenbar diese Situation (JAKOBSEN & POSTMA, 1999; KUIVILA et al., 1989).

Das Schema der Mineralparagenesen soll später verwendet werden, um das Redoxmilieu der untersuchten Sedimente aus dem Arendsee sowie aus der Elbaue basierend auf den Ergebnissen der sequentiellen Schwefelextraktion und der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) einzustufen. Die Definitionen entsprechend BERNER (1981) sind nachfolgend zusammengefaßt.

1. oxisch:  $O_2 \geq 10^{-6} \text{ M}$
2. anoxisch:  $O_2 < 10^{-6} \text{ M}$ 
  - (a) sulfidisch:  $H_2S \geq 10^{-6} \text{ M}$
  - (b) nichtsulfidisch:  $H_2S < 10^{-6} \text{ M}$ 
    - i. post-oxisch
    - ii. methanisch

### 3.1 Oxisches Milieu

Oxische Bedingungen in Sedimenten sind nur gering verbreitet. Durch den aeroben Abbau organischer Materie wird der Sauerstoff im Sediment schnell verbraucht, so daß häufig bereits wenige Zentimeter unterhalb der Sedimentoberfläche Sauerstoffmangel eintritt. Obwohl Eisenoxide im allgemeinen als Zeichen für oxische Bedingungen angesehen werden, eignen sie sich zur Beurteilung des Redoxmilieus weniger, da sie erst in größerer Tiefe bzw. nach längerer Zeit reduziert werden. Ein Mangel an abbaubarer organischer Substanz kann die vollständige Reduktion von Eisenoxiden verhindern. Möglich ist auch ein Schutz vor weiterer reduktiver Auflösung durch die Ablagerung von FeS auf der Oberfläche der Eisenoxidpartikel.

Eisenoxide, z. B. Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) und Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sind auch unter anoxischen Bedingungen ( $O_2 < 10^{-6}$  M) stabil. Berechnungen aufgrund eines diagenetischen Modells für anoxische Seesedimente ergaben eine Dauer von tausend Jahren, bis die enthaltenen Fe(III)-Oxide vollständig aufgelöst wären (WERSIN et al., 1991). Dabei besitzt der Kristallinitätsgrad der Eisenoxide einen deutlichen Einfluß auf deren Reaktivität. Frisch gefälltes, nicht kristallines FeOOH löst sich am leichtesten, während Goethit das stabilste wasserhaltige Fe(III)-Oxid darstellt.

Unter Beteiligung von organischen oder anorganischen Reduktionsmitteln, reduzierten Metallen in Kombination mit organischen Liganden wird die reduktive Lösung der Eisenoxide beschleunigt (HERING & STUMM, 1990).

Aufgrund ihrer geringeren Stabilität und der damit verbundenen, schnelleren Umwandlung sind daher Minerale vom MnO<sub>2</sub>-Typ die charakteristischen Indikatoren für oxische Verhältnisse in Sedimenten.

### 3.2 Post-oxisches Milieu

Das post-oxische Milieu zeichnet sich durch das Fehlen von Sulfiden sowie durch geringe Gehalte an abbaubarer organischer Substanz aus. Zu den typischen Mineralisationen zählen Glaukonit, andere Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-Silikate, Siderit, Vivianit und Rhodochrosit.

Als Voraussetzung zum Erreichen der post-oxischen Bedingungen gilt eine ausreichende, aber begrenzte Menge an metabolisierbarer organischer Substanz. Die Sedimente sind also durch eine geringe C<sub>org</sub>-Konzentration charakterisiert.

Gelöster Sauerstoff wird durch den Abbau der organischen Substanz verbraucht, so daß nun die weitere Zersetzung mittels Nitrat-, Mangan- und Eisenreduktion erfolgt. Es kommt jedoch nicht zur Sulfatreduktion. Der Mangel an Sauerstoff und Schwefelwasserstoff ermöglicht die Anreicherung von Fe<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup>. Es kommt zur Bildung von Glaukonit, Siderit, Rhodochrosit etc. Diese Bedingungen werden häufig als schwach reduzierendes Milieu assoziiert mit Sideritbildung bezeichnet. Das charakteristische Mineral ist Glaukonit aufgrund des Einbaus von zwei- und dreiwertigem Eisen, das sich unter fluktuierend oxisch-anoxischen Bedingungen bildet.

### 3.3 Sulfidisches Milieu

Sulfatreduzierende Bakterien produzieren Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S und HS<sup>-</sup>) durch den Abbau organischer Substanz. Aus der Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit gelöstem Eisen

bilden sich Eisenmonosulfidphasen, vor allem Mackinawit und Greigit. Diese sind unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Überschuß ( $\rightarrow$  sulfidisches Milieu) instabil und wandeln sich in Pyrit um. Nur bei Erreichen von nichtsulfidischen Bedingungen durch die Reduktion von allem verfügbaren Sulfat und der Bindung allen Sulfids sind Monosulfide über längere Zeiträume metastabil (Begleitminerale: Siderit, Vivianit etc.).

Manganmonosulfid ( $\text{MnS}$ , Alabandit) ist nur unter sehr hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen thermodynamisch stabil relativ zu Rhodochrosit, so daß dieser Zustand in den meisten Sedimenten nur selten erreicht wird. Als Indikator bzw. charakteristischeres Manganmineral des sulfidischen Milieus gilt daher Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ), dessen Vorkommen anoxische Bedingungen indiziert.

### 3.4 Methanisches Milieu

Unter stark reduzierenden Bedingungen erfolgt die Bildung von Siderit- und Vivianit. Die Sedimente enthalten zunächst große Mengen an abbaubarer organischer Substanz, die sukzessive mit zunehmender Tiefe mit Hilfe von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat bakteriell abgebaut wird. In Gegenwart von ausreichender Konzentration an reduzierbarem Eisen wird aller Schwefelwasserstoff als Pyrit (bzw. Eisensulfide) gebunden. Ist kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr im Sediment vorhanden, findet die Anreicherung von  $\text{Fe}^{2+}$  im Porenwasser statt. Es folgt die Ausfällung von Siderit und bei entsprechender Phosphatkonzentration von Vivianit. Durch den fortschreitenden Abbau organischer Substanz entsteht Methan ( $\text{CH}_4$ ).

Dieser Prozeß findet sowohl im marinen als auch im nichtmarinen Bereich statt, ist aber im Süßwasserbereich stärker verbreitet, da die initiale Sulfatkonzentration und somit die Sulfidbildung dort erheblich geringer ist.

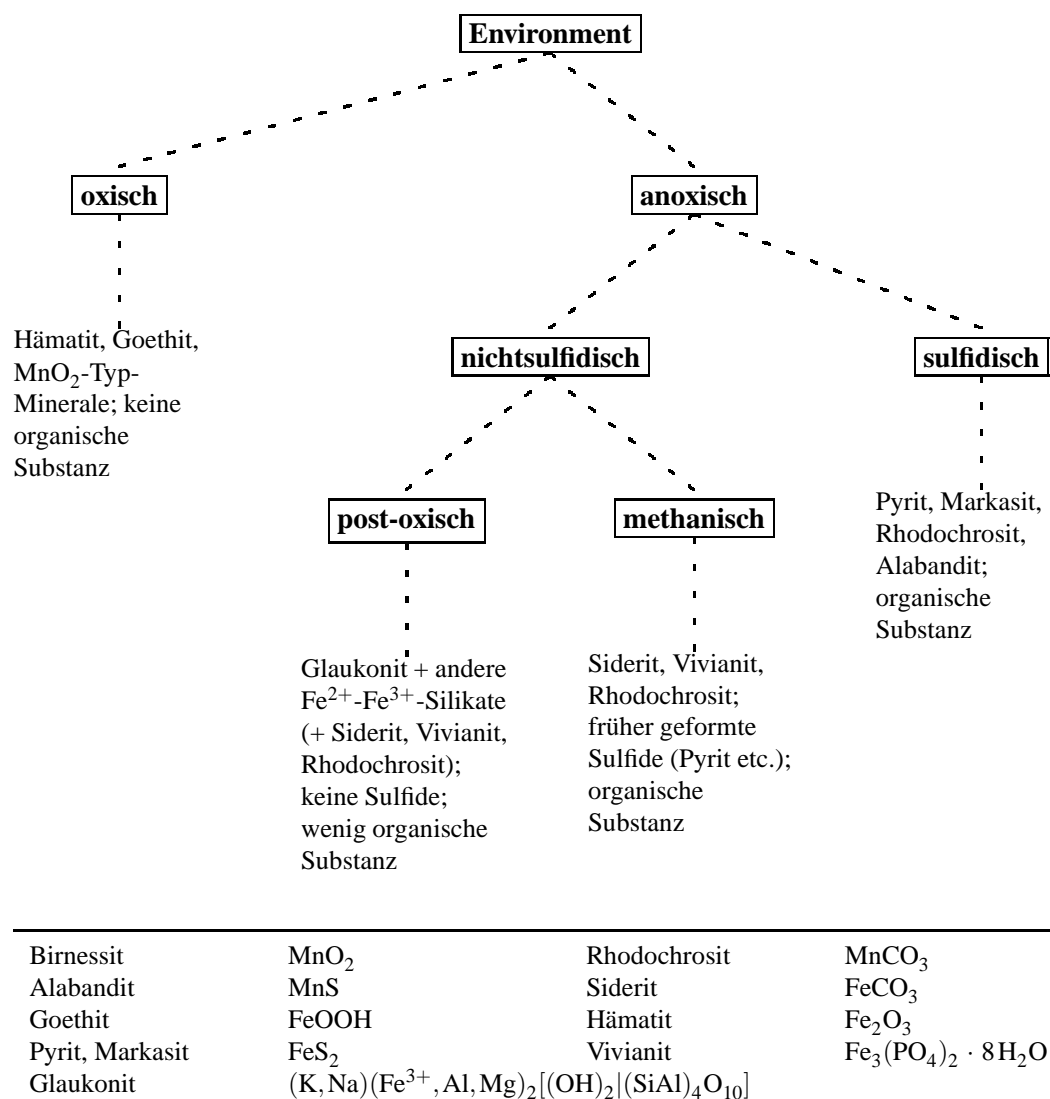


Abbildung 3.1: Geochemische Klassifizierung des sedimentären Environments mit Hilfe authi-  
gener Mineralparagenesen nach BERNER (1981)

## **Teil II**

# **Methodik der Schwefelextraktion und weiterer Verfahren**





## Kapitel 4

# Vergleich ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation

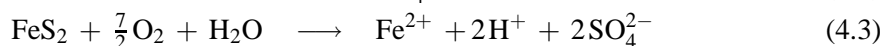
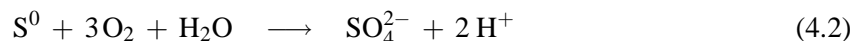
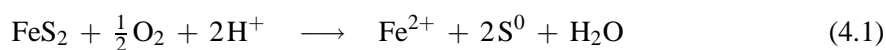
Die Untersuchung verschiedener Medien in Hinblick auf ihre Schwefelspeziation erfolgt mit einer großen Anzahl unterschiedlicher Extraktionsansätze wie eine Übersicht im Anhang deutlich macht (Tabelle A.2–A.5, S. 150–153). Es handelt sich dabei um eine Auswahl der in der Literatur bekannten Verfahren, die während der Vorbereitung dieser Arbeit zusammengestellt wurde.

Die Bearbeitungsmethode muß entsprechend des zu untersuchenden Materials bzw. dem Forschungsschwerpunkt auf die Erfassung vorwiegend oxidiert oder reduzierter Schwefelspezies ausgewählt werden. Gemäß diesen Voraussetzungen müssen auch bereits Probennahme, -lagerung und -behandlung angepaßt werden.

Große Unterschiede sind bei dem Extraktionsansatz festzustellen. Zum einen wird versucht, die verschiedenen Schwefelspezies direkt über deren Konzentration anzusprechen (CANFIELD et al., 1998; TUTTLE et al., 1986; ZHABINA & VOLKOV, 1978, u. a.), zum anderen wird unter der Annahme bevorzugter Bindungen im Sediment, z. B. Eisen an Schwefel als  $\text{FeS}_2$ , Schwefel indirekt über den Eisengehalt berechnet (HUERTA-DIAZ & MORSE, 1992; MARNETTE et al., 1993). Im folgenden soll auf die Probenbehandlung und einige Verfahren zur Schwefelextraktion näher eingegangen werden sowie deren Vor- bzw. Nachteile abgewogen werden.

### 4.1 Probennahme, -lagerung und -behandlung

Die Bearbeitung von Material, das reduzierte Schwefelspezies enthält bzw. auf diese untersucht werden soll, erfordert besondere Sorgfalt bereits bei der Probennahme. Insbesondere metastabile Sulfide bzw. Monosulfide oxidieren leicht, so daß das Probenmaterial vor Sauerstoffeinwirkung und damit der Bildung von oxidativ bedingten Artefakten geschützt werden muß. Die Lagerung der Proben bis zur Durchführung der Analysen muß ebenfalls sorgfältig vorgenommen werden. Neben der Oxidation von Sulfiden und damit der Umverteilung der Schwefelspezies sind auch weitere Prozesse für die Untersuchung von anoxischem Material nachteilig. Bei der Oxidation von Pyrit entsteht Schwefelsäure (Rkt. 4.1–4.3), so daß der pH-Wert je nach Pufferung deutlich sinken kann. Daraus resultieren Veränderungen der Metallbindungsformen.



Die Konservierung des Materials erfolgt im allgemeinen auf vier verschiedene Arten, wenn sich auch nicht alle für die Untersuchung reduzierter Schwefelspezies eignen. Die Ofentrocknung von Sedimenten und Böden ermöglicht zwar eine anschließende, gute Homogenisierung der Proben, muß jedoch für anoxische Medien als ungeeignet eingestuft werden, da unkontrollierbare Veränderungen, u. a. der Schwefelspeziesverteilung, eintreten. Nach BUSH & SULLIVAN (1997)<sup>(a)</sup> oxidiert Greigit in Sedimenten innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur und innerhalb von Minuten während Trocknung bei 88 °C. Vergleiche der Schwefelspeziation von feuchten und ofengetrockneten Torfproben ergaben innerhalb der anorganischen Fraktion bei Ofentrocknung eine deutliche Erhöhung des Sulfatgehaltes, die vor allem auf die Oxidation von Pyritschwefel zurückzuführen war. Innerhalb der organischen Schwefelfraktion verschoben sich in den ofengetrockneten Proben die Bindungsformanteile, der Anteil des Estersulfats verdoppelte sich gegenüber dem kohlenstoffgebundenem Schwefel (WIEDER et al., 1985). Verfahren, bei denen die Proben luftgetrocknet werden (BLOEM et al., 1995; ERKENBERG et al., 1996; ZUCKER et al., 1986), sind deshalb zur Bestimmung der in-situ-Verteilung der reduzierten Schwefelformen nur bedingt geeignet.

Eine relativ einfache Methode ist die kühle und dunkle Lagerung der Proben unter inertem Gas, z. B. Argon. Oxidationen werden durch das Verdrängen von Sauerstoff durch Schutzgas vermieden, biologische Prozesse durch die Kühlung minimiert. Die Lagerungsdauer sollte allerdings gering gehalten werden, da auch bei niedrigen Temperaturen mikrobielle Aktivität nicht vollständig unterbleiben muß wie psychrophile Bakterien zeigen, die selbst bei 0 °C noch wachsen (MORITA, 1975).

Der Schutz vor Sauerstoff ist bedeutend. HOWARD & EVANS (1993) stellten bei Sedimentproben deutlich geringere AVS-Konzentrationen fest, wenn die Proben bei der Handhabung einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt waren oder über längere Zeiträume<sup>(b)</sup> gelagert wurden. Die Verringerung der AVS-Gehalte führten sie auf Entgasung und Oxidation der Eisenmonosulfide zurück. Die Oxidation von AVS ist laut einer Mitteilung von H. ALLEN (University of Delaware)<sup>(c)</sup> allerdings nur bei relativ kleinen Proben (< 1 g) mit niedrigen AVS-Gehalten ( $\leq 50$  ppm) ein Problem. Sedimente, die bis zu 10 Tage ohne N<sub>2</sub> gekühlt oder gefroren waren, zeigten keinen Verlust an AVS<sup>(d)</sup>, so daß die Autoren alle Manipulationen an den Sedimenten ohne Schutzgas vornahmen.

Als Beispiel für die Behandlung reduzierter Sedimente kann hier die Beprobung des Arendsees angeführt werden (Kap. 7.2, S. 62). Es wurden Bohrungen mit Hilfe von Mondsee- und Russian-Corer vorgenommen. Die Sedimentkerne befanden sich dadurch in Plexiglas-Rohren, sogenannten Inlinern, und konnten somit leicht luftdicht versiegelt werden. Die Lagerung der

<sup>(a)</sup>BUSH, R. T. & SULLIVAN, L. A. (1997): Morphology and behaviour of greigite from a Holocene sediment in Eastern Australia. *Australian Journal of Soil Research*, **35**: 853–861; zit. in AHERN et al. (1998)

<sup>(b)</sup>Die Autoren machen keine genauen Angaben zur Dauer („long periods“).

<sup>(c)</sup>in LEONARD et al. (1993)

<sup>(d)</sup>Die Autoren beziehen sich auf eine EPA-Studie von BOOTHMAN & HELMSTETTER (1992).

Bohrkerne erfolgte bei 4 °C im Dunkeln. Für die Probenteilung stand ein spezieller Handschuhkasten zur Verfügung, in den die Kerne durch eine Öffnung im Boden zugeführt werden können. Der Handschuhkasten wurde während der Bearbeitung durch einen konstanten Argonstrom sauerstofffrei gehalten. Die Einzelproben wurden im Handschuhkasten in kleinere PE-Behälter gefüllt und zu mehreren in 1-l-Gläser gegeben, die wiederum mit Argon gespült waren und luftdicht verschlossen werden konnten. Die Gläser wurden schließlich bei 4 °C im Dunkeln aufbewahrt.

Einige Autoren versetzen die feuchten Sedimente im Anschluß an die Probennahme mit einer Zinkacetatlösung, um AVS sowie Sulfide des Porenwassers zu stabilisieren und bakterielle bedingte Veränderungen zu verhindern (CANFIELD et al., 1998; THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN, 1989). Das zugegebene Zink reagiert mit  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  bzw.  $\text{S}^{2-}$  des Porenwassers zu Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ). Eine Untersuchung der Metallbindungsformen wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurde, ist an derart behandelten Sedimenten jedoch nicht mehr sinnvoll (Kap. 6, S. 49).

In verschiedenen Untersuchungen wurden die Proben gefriergetrocknet (BATES et al., 1995, 1993; HUERTA-DIAZ & MORSE, 1992) und anschließend bei Raumtemperatur gelagert (BATES et al., 1995). Nach einer Richtlinie der australischen QASSIT für die Beprobung von Böden und Sedimenten, die wahrscheinlich metastabile Sulfide enthalten, werden die Proben bereits direkt nach der Probennahme gefroren und anschließend im Labor gefriergetrocknet (AHERN et al., 1998). Biologische Prozesse sind in diesem Material auszuschließen. Es erscheint aber sinnvoll, die Proben auch weiterhin vor Sauerstoffeinwirkung zu schützen.

HUERTA-DIAZ & MORSE (1992) untersuchten in anoxischen marinen Sedimenten die Verteilung von labil gebundenen Spurenmetallen<sup>(e)</sup>. Nach ihren Angaben hat die Gefriertrocknung der Proben sehr wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Verteilung der Spurenmetalle, die unter anderem aus Monosulfiden stammen. Da die operationell definierte Gruppe sowohl reduzierte als auch oxidische Bindungsformen umfaßt, kann allerdings eine Umverteilung zwischen den beteiligten Phasen innerhalb der Fraktion nicht ausgeschlossen werden. Eine Oxidation der Monosulfide ist nicht unwahrscheinlich.

FÖRSTNER & SALOMONS (1991) zeigten anhand von Bindungsformanalysen unterschiedlich behandelter Proben ( $\text{O}_2$ -frei, gefriergetrocknet, Ofentrocknung bei 60 °C), daß auch bei Gefriertrocknung Verschiebungen der Elementspeziationen auftreten. Dies trifft vor allem auf organisch-sulfidische Bindungsformen zu, die je nach Oxidationsgrad einen geringeren Anteil aufweisen.

Die Lagerungsdauer der Proben sollte gering gehalten werden. Analysen der reduzierten Schwefelformen werden vereinzelt an Material durchgeführt, das zwar gefriergetrocknet und versiegelt wurde, aber über Jahre gelagert wurde (BATES et al., 1995, 1993). Die Ergebnisse solcher Untersuchungen sollten kritisch beurteilt werden.

Als dritte Konservierungsmethode bietet sich das Tiefgefrieren der Proben an. Ein Nachteil ist jedoch die schlechte Zugänglichkeit solchen Materials, da es im allgemeinen zur Entnahme einer Teilprobe komplett aufgetaut werden muß. Veränderung der Probeneigenschaften während der Auftauphase sind nicht auszuschließen. Sedimentproben können auch mittels Mikrowellenbehandlung aufgetaut werden (CUTTER & OATTS, 1987). Der Schutz vor Sauerstoffeinflüssen ist während des Auftauens nur schlecht zu gewährleisten. Die Entnahme von kleinen

---

<sup>(e)</sup>labile Fraktion: 1 M HCl, 16 h: Fe-Monosulfide, amorphe und kristalline Fe- und Mn-Oxyhydroxide, Karbonate, wasserhaltige Aluminiumsilikate

Teilproben aus dem gefrorenen Ursprungsmaterial im Handschuhkasten hat sich bei eigenen Versuchen als unmöglich herausgestellt. Zum einen stand nur wenig Raum zur Verfügung, zum anderen konnte das Material selbst außerhalb des Handschuhkastens nur unter großem Kraftaufwand geteilt werden.

Aufgrund der vielfältigen Probleme, die während Probennahme und -lagerung auftreten können, sind Verfahren vorzuziehen, bei denen das Material anoxisch gelagert wird und die Extraktionen relativ zügig im Anschluß an die Probennahme durchgeführt werden. Bei allen Manipulationen sind Veränderung der Schwefelspeziesverteilung und anderer Sedimentmerkmale nicht auszuschließen, wenn sie auch in Abhängigkeit von der Bearbeitungsmethode in unterschiedlicher Ausprägung auftreten können.

Die oben genannten Vorsichtsmaßnahmen sind hingegen unnötig, wenn oxidiertes Material und somit oxidierte Schwefelspezies untersucht werden sollen. Hierzu zählen vor allem gut durchlüftete Böden. In diesem Fall ist beispielsweise die Probentrocknung weniger kritisch, da das Auftreten reduzierter Schwefelformen sehr unwahrscheinlich ist und folglich keine Umverteilung der Schwefelspeziation durch Oxidation zu erwarten ist. Eine Ausnahme stellen Marsch- und Auenböden dar. Sie unterliegen in Folge von Steigen und Fallen des (Grund-)Wasserspiegels einem wechselnden Redoxregime, so daß auch in scheinbar oxidierten Proben reduzierte Schwefelformen vorliegen können, z. B. als Pyritkonkretion mit einem Eisenoxidcoating (CROUZET et al., 2000). Daher muß bei diesen Böden die Lagerung anoxisch erfolgen.

## 4.2 Extraktionsverfahren

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den reduzierten Schwefelspezies. Daher wird in diesem Abschnitt vor allem Bezug auf Extraktionsverfahren genommen, die vorrangig ebensolche erfassen.

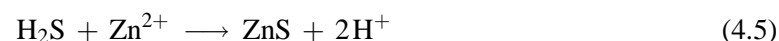
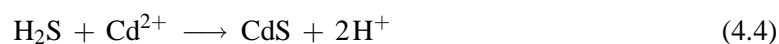
Die Bearbeitung von Sedimenten aus dem reduzierenden Milieu verlangt neben der Sorgfalt während Probennahme und -lagerung noch größere Aufmerksamkeit im Verlauf der Extraktion von Schwefel. Da die jeweils benötigten Teilprobenmengen für die Extraktion im allgemeinen etwa 1 g betragen, wirken sich oxidative Einwirkungen auf die Proben stärker aus als im Vergleich zur Gesamtprobe von etwa 100 g. Dies setzt bestimmte Einrichtungen im Labor voraus. An erster Stelle steht hier der Handschuhkasten, der das Arbeiten im anaeroben Milieu dadurch gestattet, daß er ständig mit einem inerten Gas, z. B. Argon, gespült wird. Im allgemeinen werden für die Extraktion reduzierter Schwefelspezies frische, naturfeuchte und im wesentlichen unbehandelte Sedimente verwendet. Eine Trocknung an der Luft zieht Veränderungen der Schwefelspeziesverteilung nach sich (DAVID et al., 1982; WIEDER et al., 1985). Durch den Einsatz des Rohmaterials müssen allerdings Inhomogenitäten zwischen den einzelnen Aliquoten in Kauf genommen werden, da die vollständige Homogenisierung nur durch Aufmahlen der getrockneten Probe erreicht werden kann. Diese Bearbeitung hat aber den Nachteil des intensiven Kontakts mit der Luft, so daß unkontrollierbare oxidative Veränderungen auftreten.

Die Verfahren zur Extraktion von Schwefel können zunächst in sequentiell und nicht-sequentiell (parallel) arbeitende Methoden unterteilt werden. Bei einem sequentiellen Vorgehen werden ausgehend von einer Probe nacheinander die einzelnen Schwefelformen extrahiert. Parallele Verfahren verwenden pro Schwefelspezies ein neues Probenaliquot, so daß sich die Wahrscheinlichkeit von Probeninhomogenitäten erhöht. Die Überprüfung der Ergebnisse kann durch die Addition der extrahierten Schwefelspezies und dem Vergleich der Summe mit dem

Schwefelgesamtgehalt erfolgen. Letzterer wird an einem zusätzlichen Probenaliquot bestimmt.

Ein grundlegendes Verfahren zur sequentiellen Schwefelextraktion wurde von ZHABINA & VOLKOV (1978) vorgestellt. Bei der Durchführung muß der Schutz vor Oxidation bei der Extraktion der einzelnen Schwefelspezies besonders beachtet werden. Hierzu müssen bei den Arbeiten im Handschuhkasten auch die verwendeten Lösungen zunächst sauerstofffrei gespült sein. Im sequentiellen Verfahren von ZHABINA & VOLKOV (1978) werden die verschiedenen Schwefelspezies unter Schutzgas ( $\text{CO}_2$ ) aus marinen Sedimenten oder Gesteinen durch Zusatz von geeigneten Reagenzien schrittweise als Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) destilliert. Das entstehende Gas wird durch eine Zinkacetatlösung absorbiert (Umsetzung zu  $\text{ZnS}$ ) und schließlich colorimetrisch über Methylenblaukomplexe nachgewiesen. Auf der Methode nach ZHABINA & VOLKOV (1978) basieren zahlreiche, teilweise abgewandelte Verfahren.

Zum einen werden unterschiedliche Extraktionsmittel eingesetzt, zum anderen variieren die Nachweismethoden. Neben dem colorimetrischen Nachweis von Schwefel als Methylenblaukomplexe wird auch häufig gravimetrisch die Menge des extrahierten Schwefel bestimmt. Dazu wird der durch die Extraktion freigesetzte Schwefelwasserstoff mit Cadmium, Zink oder Silber als  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  oder  $\text{AgS}$  gefällt (Rkt. 4.4–4.6).



ZHABINA & VOLKOV (1978) unterscheiden folgende Schwefelformen: Sulfid-, Sulfat-, elementarer, organisch gebundener und Pyritschwefel. Bei den Schwefelspeziationen handelt es sich um operationell definierte Gruppen wie insbesondere an der Bezeichnung „organisch gebundener“ Schwefel deutlich illustriert werden kann. Diese Phase besteht aus einer Vielzahl unterschiedlicher Schwefelbindungsformen in zahlreichen Verbindungen (Kap. 1.6, S. 12). Aber auch die Gruppen Pyritschwefel und Sulfidschwefel sind nicht eindeutig, wenn auch schon stärker eingegrenzt. Hier werden Metallsulfide unterschiedlicher Stabilität erfaßt. Die Bezeichnung Pyritschwefel ist allerdings etwas irreführend, da der Schwefel auch aus Markasit und anderen stabilen Metallsulfiden stammen kann. Die Bezeichnung Disulfidschwefel wäre daher sinnvoller. Darüber hinaus werden aber auch Metallsulfide erfaßt, die nicht durch heiße Salzsäure zersetzt werden (vor allem Cu-Sulfide; MORSE et al., 1987). Sulfidschwefel enthält Schwefel vor allem aus Eisenmonosulfiden variabler Zusammensetzung, zusätzlich werden durch den Einsatz der heißen Salzsäure amorphe Eisensulfide, Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) und andere Schwermetallsulfide, z. B.  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{PbS}$ , gelöst und erfaßt.

Die von ZHABINA & VOLKOV (1978) vorgenommene Unterteilung von Schwefel hat sich aber weitgehend durchgesetzt und findet sich in einer Vielzahl von Veröffentlichungen (HENNEKE, 1993; HENNEKE et al., 1997; NRIAGU & SOON, 1985; TUTTLE et al., 1986, 1990, u. a.), wenn auch die Extraktionsmittel und die Reihenfolge der Extraktionsschritte variieren können. In einigen Arbeiten werden einige der Fraktionen stärker differenziert, was insbesondere auf die bisher weit gefaßte Gruppe des organisch gebundenen Schwefels zutrifft (FRANCOIS, 1987).

#### 4.2.1 AVS-Extraktion

Als AVS wird die Schwefelfraktion definiert, die aus relativ labilen Sulfiden, z. B. Mackinawit, besteht, welche durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt werden.

Tabelle 4.1: Kurze Übersicht einiger Methoden zur Extraktion von AVS

Quelle	HCl [M]	Temp.	Dauer
CUTTER & OATTS (1987)	1	kalt	15 min
THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN (1989)	1	heiß	30 min
CANFIELD et al. (1998)	1	kalt	1 h
ZHABINA & VOLKOV (1978)	1,5	heiß	50 min
NRIAGU & SOON (1985)	2 (final 1)	heiß	20 min
HENNEKE (1993); HENNEKE et al. (1997)	3	kalt	k. A.
BATES et al. (1993)	6	heiß	k. A.
BRÜCHERT (1998)	6	kalt	k. A.
FERDELMAN et al. (1991)	6	heiß	k. A.
TUTTLE et al. (1986)	6	heiß	> 15 min
MARNETTE et al. (1993)	12	heiß	k. A.

Die Fraktion wird von einigen Autoren auf die Sulfide beschränkt, die nur durch kalte Extraktion freigesetzt werden (DI TORO et al., 1990). Weiterhin wird zur Eingrenzung von AVS eine bestimmte Konzentration der eingesetzten Salzsäure angegeben, z. B. 1 M HCl (THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN, 1989).

Die Extraktion muß unter anaeroben Bedingungen durchgeführt werden, da der Nachweis über die Menge des freigesetzten  $H_2S$  erfolgt, der jedoch leicht oxidiert werden kann. Das Gas wird mittels eines Stroms inerten Gases in eine Lösung geleitet, in der  $H_2S$  gefangen wird. Dabei handelt es sich z. B. um eine NaOH-Lösung, in der  $H_2S$  als  $HS^-$  gelöst wird (NRIAGU & SOON, 1985). Andere Möglichkeiten bestehen in der Fällung des  $H_2S$  als Metallsulfid durch Verwendung von Zinkacetat-, Cadmiumacetat- oder Silbernitratlösungen (BATES et al., 1993; CANFIELD et al., 1986).

Die Methoden, die zur Extraktion dieser Phase eingesetzt werden, unterscheiden sich in Säurestärke, Extraktionsdauer, Reaktionstemperatur und Zugabe von Zusatzstoffen. Entsprechend des Extraktionsansatzes werden neben den relativ labilen Eisenmonosulfiden auch stabilere Eisensulfide erfaßt. Außerdem erfolgt die Lösung anderer Metallsulfide, z. B. ZnS, CdS und PbS.

#### 4.2.1.1 Säurestärke

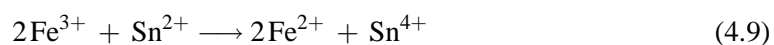
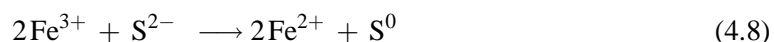
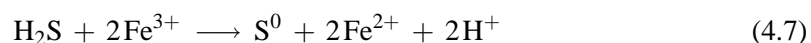
Die Konzentration der Salzsäure schwankt wie in Tabelle 4.1 ersichtlich in einem weiten Bereich zwischen 0,5 und 6 (12) M. Häufig wird die Säurestärke in bezug auf die Sedimentsuspension im Reaktionsgefäß angegeben, z. B. NRIAGU & SOON (1985). Der Unterschied zwischen kalter 1 und 6 M HCl ist nach MORSE et al. (1987) minimal. Auch in den Untersuchungen von COOPER & MORSE (1998b) ergaben sich nur geringe Unterschiede in der Lösung verschiedener Schwermetallsulfide. Die gelöste Menge von PbS, ZnS und CdS unterscheidet sich bei Einsatz von 1 M HCl im Vergleich mit 6 M HCl nicht signifikant. Kupfer- und Nickelsulfide wurden in beiden Fällen nur zu einem geringen Teil gelöst.

#### 4.2.1.2 Zusatzstoffe

Aufgrund der relativ leichten Oxidierbarkeit von Schwefelwasserstoff sind Störungen der AVS-Extraktion möglich. Vor allem kann Schwefelwasserstoff durch gelöstes dreiwertiges Eisen aus

den Sedimenten bzw. Böden zu elementarem Schwefel oxidiert werden (Rkt. 4.7; CUTTER & OATTS, 1987; HSIEH et al., 2002; PRUDEN & BLOOMFIELD, 1968). Um diesen Vorgang zu verhindern wird häufig Zinnchlorid ( $\text{SnCl}_2$ ) zugegeben. Zinn(II) vermag Fe(III) schnell zu Fe(II) zu reduzieren und verhindert somit die Interaktion von Fe(III) und  $\text{H}_2\text{S}$  (Rkt. 4.8 u. 4.9). Daraus folgt jedoch eine verminderte Spezifität der AVS-Extraktion, da nun zusätzlich Greigit, aber auch insbesondere Pyrit miterfaßt werden. Sofern das Probenmaterial höhere Anteile an diesen Mineralisationen enthält, werden die Ergebnisse der AVS-Extraktion fragwürdig (TUTTLE et al., 1986). Weiterhin wird auch Thiosulfat durch  $\text{SnCl}_2$ -Zugabe zu Sulfid reduziert (PRUDEN & BLOOMFIELD, 1968).

Nach einer Untersuchung von RICE et al. (1993) muß bei der AVS-Extraktion unterschieden werden, ob rezente Sedimente oder Sedimentgesteine untersucht werden sollen. Um Monosulfide quantitativ in Sedimentgesteinen nachzuweisen, ist es danach notwendig, heiße 6 N HCl sowie  $\text{SnCl}_2$  zu verwenden. Der AVS-Anteil in den Proben kann dann zwar durch Miterfassung von Pyrit überschätzt werden, allerdings resultieren aus dem Einsatz kalter Salzsäure oder dem Weglassen von Zinn(II)-Chlorid deutlich größere Minderbefunde. In den Untersuchungen wurde nichterfaßter Monosulfidschwefel in einem anschließenden Extraktionsschritt vor allem als elementarer Schwefel nachgewiesen. Aufgrund größerer Fehler wurde aber auch die mögliche Bildung von  $\text{SO}_2$  diskutiert, das allerdings mit den angewendeten Methoden nicht erfaßt werden konnte.



Eine Erhöhung der Schwefelgehalte dieser Fraktion ergeben sich jedoch nicht in jedem Fall. DAVISON et al. (1985) konnten nach Zugabe von Sn(II)-Chlorid keinen Anstieg der AVS-Konzentration im Vergleich zu Experimenten ohne  $\text{SnCl}_2$  feststellen. Hingegen zeigten die Untersuchungen von MORSE et al. (1987) in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur drastische Steigerungen des Schwefelgehaltes bei Einsatz von  $\text{SnCl}_2$ . Die Extraktion von AVS bei Raumtemperatur mit  $\text{SnCl}_2$  erzielte keine erhöhten Gehalte gegenüber einer Extraktion ohne Zusatz. Nur bei Erhitzen war ein großer Unterschied feststellbar, der Faktor lag zwischen 2 und 80. Der Anstieg kann durch Miterfassung von elementarem Schwefel, Greigit sowie hauptsächlich durch die Lösung schwach kristallinem oder fein verteiltem Pyrit verursacht sein. HSIEH et al. (2002) führen die geringe Wirksamkeit von  $\text{SnCl}_2$  bei kalter AVS-Extraktion auf die schlechte Löslichkeit in kalter Säure zurück. Sie verwendeten daher zur Verminderung der Interferenz zwischen AVS und gelöstem Eisen(III) bei kalter AVS-Extraktion Ascorbinsäure. Dadurch erzielten sie ähnlich hohe AVS-Konzentrationen wie in einer Vergleichsprobe, die kein Eisen enthielt.

Der Einfluß von gelöstem Eisen(III) auf die AVS-Extraktion ist insbesondere bei kalter Führung und Einsatz von starken Säuren von Bedeutung, da hier die Reaktionsdauer sehr lang sind ( $\geq 18$  h; z. B. HSIEH et al., 2002).

#### 4.2.1.3 Temperatur

Die Extraktion von säurevolatilen Sulfiden wird sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Erhitzen durchgeführt. THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN (1989) zeigen, daß bei kalter Ex-

traktion vor allem amorphe und schwach kristalline Monosulfide erfaßt werden. Durch Kochen der mit 1 M HCl versetzten Sedimente werden zusätzlich höher kristalline Monosulfide und Greigit zersetzt. Einen Einfluß auf Pyrit konnte nicht festgestellt werden. Der Unterschied zwischen kalter und heißer Extraktion war bei den untersuchten marinen Sedimenten relativ gering (1–5 %: THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN, 1989). Auch MORSE et al. (1987) stellten geringe Abweichungen fest. Zumeist lag das Ergebnis der heißen Extraktion etwas unterhalb der kalten Extraktion, was durch eine erhöhte Interferenz der  $\text{H}_2\text{S}$ -Freisetzung durch gesteigerte Lösung von dreiwertigem Eisen bedingt sein kann.

#### 4.2.2 Sulfat

Quasi als Nebenprodukt der AVS-Destillation ergibt sich der säurelösliche Schwefel (ASS). Es handelt sich dabei um den Schwefel, der in der Lösung des Destillationskolbens zurückbleibt. Vor allem enthält diese Fraktion Sulfate, die in unterschiedlicher Weise im Sediment oder Boden gebunden sind. Bei einer heißen AVS-Extraktion werden auch labile organische Schwefelverbindungen erfaßt, die in der heißen Salzsäure hydrolysieren, z. B. Sulfat-Ester (CHEN et al., 1997). Wenn auch in vielen Untersuchungen die AVS-Destillation vorgenommen wird, wird nicht in jedem Fall die ASS-Fraktion berücksichtigt (BATES et al., 1993; CANFIELD et al., 1998; CHEN et al., 1997; NRIAGU & SOON, 1985; TUTTLE et al., 1986; ZHABINA & VOLKOV, 1978).

Bei der Untersuchung von Böden werden verschiedene Sulfatfraktionen unterschieden. Dies ist bei den zumeist oxidierten Substraten zweckmäßig, da reduzierte Schwefelformen nur eine geringe Rolle spielen, sofern sie überhaupt nachgewiesen werden können. Beispielsweise teilt ERKENBERG et al. (1996) den Sulfatgesamtgehalt in drei Fraktionen ein: anorganischen ( $0,3 \text{ N NaHCO}_3$ ), wasserlöslichen (aqua dest) und Estersulfatschwefel (berechnet).

#### 4.2.3 Pyritschwefel

Die Extraktion von Pyritschwefel bzw. Schwefel aus anorganischen Disulfiden erfolgt zuverlässig mit der Chrom(II)-Reduktionsmethode. Sie ermöglicht die Erfassung auch weiterer anorganischer reduzierter Schwefelspezies (AVS,  $\text{S}^0$ ). Die Methode wurde von VOLKOV und ZHABINA zwischen 1971 und 1977 entwickelt und 1978 in einem sequentiellen Schwefelextraktionsverfahren verwendet. Sie stellt eine weit verbreitete Methode dar (BATES et al., 1993; CANFIELD et al., 1986; TUTTLE et al., 1986, u. a.).

Die Extraktion von AVS,  $\text{S}^0$  und DiS ist möglich, da in Gegenwart von metallischem Chrom oder  $\text{CrCl}_2$  in einer HCl-Lösung die quantitative Reduktion von elementarem Schwefel sowie die quantitative Zersetzung von Pyrit und anderen Metallsulfiden unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung erfolgt. Da AVS und elementarer Schwefel in vorgeschalteten Schritten durch geeignete Extraktionsmittel entfernt werden können (HCl sowie z. B. Methanol/Toluol), entsteht die Möglichkeit Pyritschwefel bzw. Disulfide separat zu erfassen.

Andere Schwefelkomponenten, z. B. Sulfat oder organisch gebundener Schwefel, stören die Extraktion nicht (CANFIELD et al., 1986; ZHABINA & VOLKOV, 1978), wenn auch die Spezifität dieser Methode bisweilen angezweifelt wird. Nach NRIAGU & SOON (1985) hydrolysieren in der konzentrierten Salzsäure organische Verbindungen, so daß organisch gebundener Schwefel ebenfalls als „anorganischer reduzierter Schwefel“ erfaßt wird. Daher verwendeten die Autoren in ihren Untersuchungen 6 M HCl und Zink anstelle von konzentrierter Salzsäure und Chrom. Ausführliche Testreihen von CANFIELD et al. (1986) mit isolierten or-



Tabelle 4.2: Extraktionsmittel für elementaren Schwefel

Extraktionsmittel	Quelle
Aceton	CANFIELD et al. (1998); NRIAGU & SOON (1985); ZHABINA & VOLKOV (1978)
Aceton/Freon-TF <sup>(a)</sup>	FERDELMAN et al. (1991)
Benzol	FRANCOIS (1987)
Methanol/Toluol	HENNEKE (1993); HENNEKE et al. (1997)
Schwefelkohlenstoff (CS <sub>2</sub> )	(THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN, 1989)
Tetrachlormethan (CCl <sub>4</sub> )	CUTTER & OATTS (1987)

<sup>(a)</sup> Freon: Warenzeichen von Dupont für Chlorfluorkohlenwasserstoffe

ganischen Schwefelverbindungen sowie organikreichen Sedimenten bewiesen jedoch, daß die Cr(II)-Reduktionsmethode sehr spezifisch auf anorganische reduzierte Schwefelverbindungen wirkt. Eine Freisetzung von Schwefel aus organischen Verbindungen fand nur in sehr geringem Ausmaß statt. In dem in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren ist der Cr-Reduktion eine Säurebehandlung im Rahmen des AVS-Schrittes vorgeschaltet. Hierbei werden hydrolysierbare organische Verbindungen bereits entfernt und können daher das Ergebnis der Cr-Reduktion nicht mehr stören.

#### 4.2.4 Elementarer Schwefel

Elementarer Schwefel ist in nonpolaren, organischen Lösungsmitteln löslich. In den veröffentlichten Verfahren wird eine Vielzahl von Extraktionsmitteln eingesetzt, die zudem häufig toxisch und unter ökologischen Aspekten bedenklich sind. Als Beispiel ist hier Tetrachlormethan (CCl<sub>4</sub>) zu nennen. Tetrachlormethan kann sich unter bestimmten Bedingungen (Licht, Wärme, Feuchtigkeit) in Phosgen umwandeln. Außerdem reichert es sich aufgrund einer langen Abbaudauer von 60–100 a in der Stratosphäre an und beschleunigt dort den Ozonabbau (FALBE & REGITZ, 1991).

In den meisten Verfahren wird der elementare Schwefel mit Aceton extrahiert (CANFIELD et al., 1998; NRIAGU & SOON, 1985; ZHABINA & VOLKOV, 1978, u. a.). Das Eluat wird eingedampft, so daß im Rückstand Schwefel in Form von S<sub>8</sub> und organischen S<sup>0</sup>-Verbindungen enthalten ist (HENNEKE et al., 1997). Bei ZHABINA & VOLKOV (1978) wird dieser Rückstand mit der Chrom(II)-Reduktionsmethode in Schwefelwasserstoff überführt und entsprechend nachgewiesen. Die Extraktion mit Aceton ist nach WIEDER et al. (1985) spezifisch für elementaren Schwefel.

Das in dieser Arbeit angepaßte Verfahren richtet sich nach HENNEKE et al. (1997). HENNEKE et al. verwenden ein Gemisch aus Methanol und Toluol anstelle von Aceton und Freon aufgrund von Umweltbedenken. In Abwandlung der veröffentlichten Nachweisverfahren wird der Eluatrückstand mit Wasserstoffperoxid versetzt, so daß der elementare Schwefel in Sulfat umgewandelt wird und mittels ICP-OES quantifiziert werden kann.

#### 4.2.5 Organische Polysulfide

Die Extraktion von organischen Polysulfiden erfolgt entsprechend der bei elementarem Schwefel eingesetzten Methode. Dies ist möglich, da die Säurebehandlung, z. B. im Rahmen der AVS-Extraktion, ein Aufschließen der zyklischen und linearen organischen Polysulfide verursacht.

Es bildet sich elementarer Schwefel (FRANCOIS, 1987; HENNEKE et al., 1997).

Oxidiert der Schwefelwasserstoff, der sich während der AVS-Extraktion bildet, so daß sich elementarer Schwefel bildet (Rkt. 4.7, S. 33), ist eine Unterscheidung zwischen den echten organischen Polysulfiden und diesen Artefakten nicht möglich.

Um „korrekte“ Ergebnisse für AVS und eben auch für die organischen Polysulfide zu erhalten, ist es daher wichtig, daß während der gesamten Extraktionsschritte anoxische Bedingungen eingehalten werden.

#### 4.2.6 Organischer Schwefel

Der Probenrückstand, der nach Entfernung des reduzierten anorganischen Schwefel und der organischen Polysulfide verbleibt, enthält schließlich noch organisch gebundenen Schwefel. Um diesen Schwefel aufzuschließen, wird die residuale Probe intensiv oxidiert, so daß der organische Schwefel in Sulfat umgewandelt wird. Zur Oxidation werden verschiedene Methoden eingesetzt.

ZHABINA & VOLKOV (1978) schließen den organischen Schwefel mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) auf und wandeln den Schwefel mit Hilfe von Bromwasser in Sulfat um. TUTTLE et al. (1986) verwenden ein Gemisch aus Magnesiumoxid und Natriumkarbonat (3 Teile  $\text{MgO}$  + 2 Teile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), das mit der residualen Probe versetzt wird und im Muffelofen bei 800 °C reagiert. Abschließend findet wie bei ZHABINA & VOLKOV (1978) eine Behandlung mit Bromwasser statt.

Eine weitere Möglichkeit den Restschwefel zu bestimmen, besteht in der Verbrennung der Probe unter Sauerstoffstrom und der Infrarotdetektion des entstandenen Schwefeldioxids ( $\text{SO}_2$ ; z. B. Geräte der Firma LECO).

Die in dieser Arbeit angewendete Methode sieht vor, die organische Substanz durch Wasserstoffperoxid zu oxidieren, so daß der freigesetzte Schwefel als Sulfat gelöst werden kann.

## Kapitel 5

# Angewendete Verfahren zur Schwefelextraktion

Wie bereits in Kapitel 4 dargestellt, lassen sich die Schwefelspeziationen grundsätzlich mit zwei unterschiedlichen Verfahren bestimmen:

- Für jede Bestimmung einer definierten Spezies ist eine spezifische Extraktionsprozedur vorgesehen. Somit können Probenaliquote den jeweiligen Prozeduren unterzogen werden, um die einzelnen Speziationen bzw. deren Anteile zu definieren (nicht-sequentielles bzw. paralleles Vorgehen).
- In der Regel werden jedoch diese Prozeduren sequentiell an ein und derselben Probe vorgenommen oder zumindest einige Extraktionsschritte hintereinandergeschaltet, so daß eine geringere Anzahl Probenaliquote als im parallelen Fall benötigt wird.

Die in dieser Arbeit angewendete Extraktionsprozedur beruht auf sequentiellen und teilweise parallelen Verfahren anderer Autoren (BATES et al., 1993; CUTTER & OATTS, 1987; HENNEKE et al., 1997; TUTTLE et al., 1986; ZHABINA & VOLKOV, 1978). In Anpassung an die vorhandene Ausstattung des geochemischen Labors wurden Verfahren und Meßmethodik abgewandelt und erprobt.

Die sequentielle Schwefelextraktion erwies sich auch nach mehreren Anpassungen als sehr arbeitsintensiv und zeitaufwendig. Die Schwefelextraktion einer Probe verläuft über drei Tage. Die Arbeitseinsätze erfolgen dabei rund um die Uhr, um die vorgegebenen Zeiten einhalten zu können.

Da zum einen nur eine Apparatur zur Extraktion von AVS und DiS genutzt wurde und zum anderen der Raum im Handschuhkasten beim Schleusen<sup>(a)</sup> und Arbeiten eingeschränkt ist, ist eine gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Proben nicht möglich. Allerdings wird nachfolgend gezeigt werden, daß die Einschränkung nicht in erster Linie apparativ bedingt ist und die Installation weiterer Apparaturen kaum einen zeitlichen Gewinn erwarten läßt. Die Anzahl der bearbeiteten Proben bleibt vor allem deswegen gering, weil für das Trennverfahren eine Vielzahl differenzierter Arbeitsschritte in kurzer Folge erforderlich ist.

---

<sup>(a)</sup>Materialien und Geräte, die in den Handschuhkasten verbracht werden sollen, werden zunächst in eine vorgeschaltete Schleuse gestellt, die dann verschlossen und mit inertem Gas gespült wird. Die Gaszufuhr wird nach einiger Zeit (abhängig vom Gasdruck) gestoppt. Das Material kann dann durch eine über die Hauptkammer zu öffnende Klappe entnommen werden.

Allein das zeitversetzte Ansetzen der einzelnen Proben ermöglicht einen höheren Durchsatz; so können maximal fünf Proben innerhalb einer Woche bearbeitet werden. Im Vergleich dazu können bei einer Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) gleichzeitig acht Proben pro Woche ohne größeren Organisations- und Zeitaufwand untersucht werden (Kap. 6, S. 49).

Im folgenden Text wird auf das angewendete Verfahren und die notwendigen Vorbereitungen detailliert eingegangen, da Abweichungen in Probenbehandlung, verwendeten Chemikalien und Vorgehensweise unterschiedliche Ergebnisse bei sonst vergleichbaren Voraussetzungen verursachen können.

## 5.1 Geräte und Reagenzien

Wichtig für die sequentielle Extraktion reduzierter Schwefelspezies ist das präparative Arbeiten in einem mit Schutzgas (Argon) gefluteten Handschuhkasten. Dies ist notwendig, um unkontrollierbare oxidative Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Schwefelspezies zu verhindern, die sonst bei „offenem“ Arbeiten an den Proben, wie z.B. Abwiegen und Einfüllen, stattfinden würden.

### 5.1.1 Reagenzien

Alle Reagenzien, mit Ausnahme der Pufferlösung, werden in p.-a.-Qualität verwendet. Die Extraktionsmittel und der Puffer werden mit Ausnahme des Wasserstoffperoxids mit Argon gespült, um Sauerstoff auszutreiben. Die Aufbewahrung erfolgt in Glasflaschen mit Schliffstopfen.

- Methanol/Toluol-Gemisch: 3 Teile Methanol + 1 Teil Toluol
- Salzsäure: 6 M und konzentrierte HCl
- Chrom(II)-Lösung: 1 M Cr(II) in 0,1 M HCl
- Ethanol: 96 %, unvergällt
- Wasserstoffperoxid: 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Natronlauge: 0,3 M NaOH
- Pufferlösung: 50 ml 0,1 M KHPht. (Kaliumhydrogenphthalat) + 0,1 ml 0,1 M HCl; auf 100 ml mit aqua bidest aufgefüllt

### 5.1.2 Destillationsapparatur

Für die Abtrennung der Mono- und Disulfide (AVS und DiS) wird eine Destillationsapparatur eingesetzt. Abbildung 5.2 (S. 39) zeigt ihren schematischen Aufbau. Sie besteht aus einem Glasrundkolben mit drei Öffnungen, an die die Ar-Leitung, der Reagenzienbehälter und ein Kühler angeschlossen sind. Der Glaskolben kann beheizt werden. An den Kühler sind die Gaswaschflaschen mit Puffer- und NaOH-Lösung in Reihe nachgeschaltet.

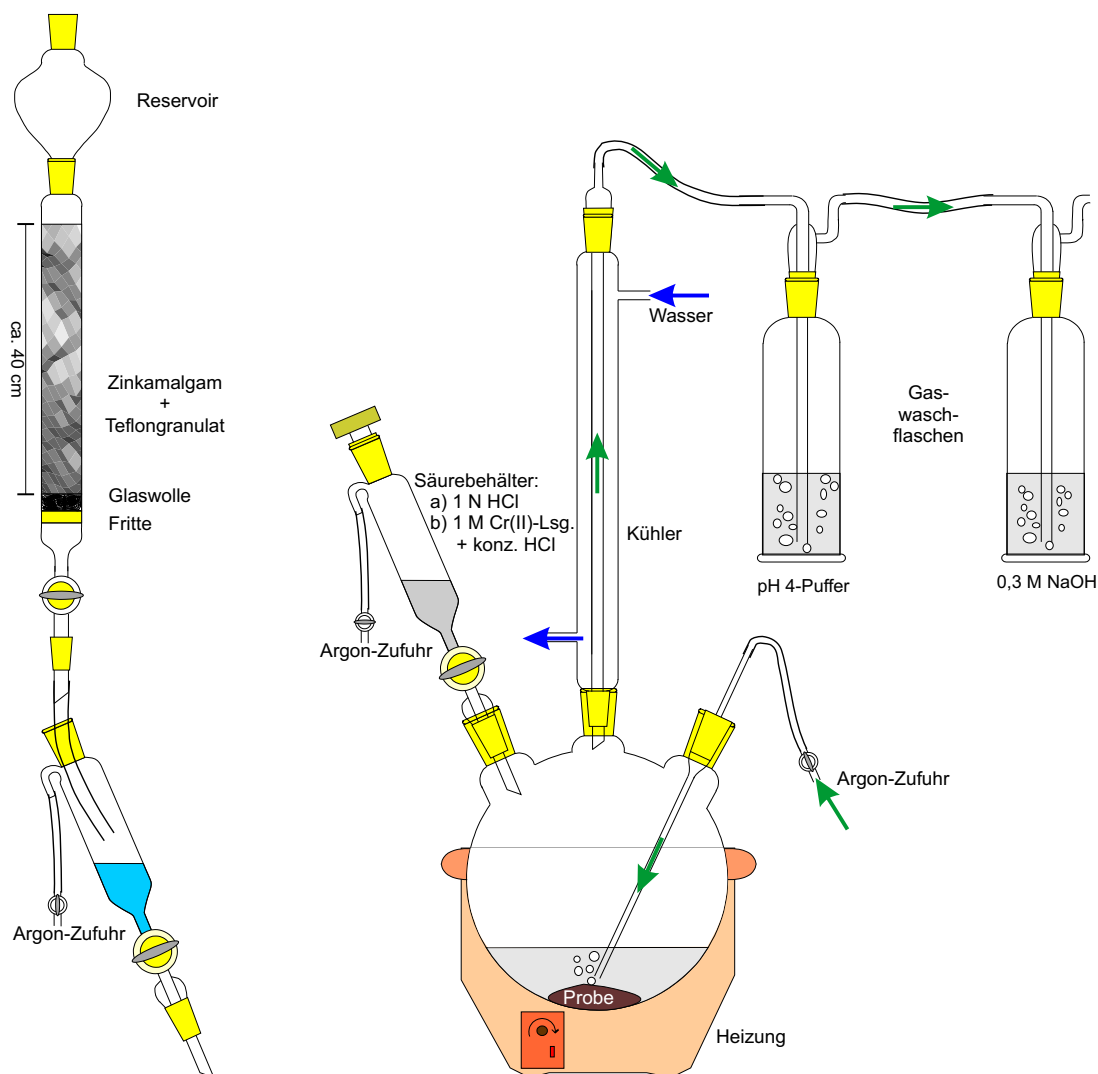


Abbildung 5.1: Aufbau der Jones-Reduktionssäule

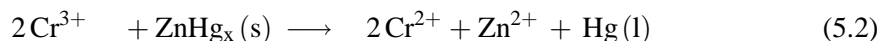
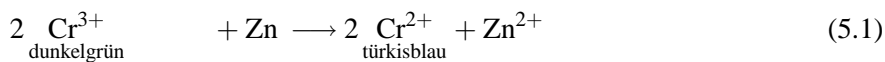
Abbildung 5.2: Destillationsapparatur für die Abtrennung der Mono- und Disulfide (AVS = säurevolatiler Schwefel; SEM = simultan extrahierte Elemente)

### 5.1.3 Herstellung der Chrom(II)-Lösung

Die Herstellung der Cr(II)-Lösung erfolgt in Anlehnung an TUTTLE et al. (1986). Für eine 1 M Cr(II)-Lösung sind demnach 133 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 500 ml 0,1 M HCl aufzulösen und über eine Reduktionssäule nach Jones (Abb. 5.1; *Jones reductor column*; vgl. TUTTLE et al., 1986) zu leiten. Durch den Jones-Reduktor wird dreiwertiges Chrom zu zweiwertigem reduziert (Rkt. 5.1). Die Arbeitsweise, der Aufbau und die Behandlung der Reduktionssäule wurden nach SKOOG & WEST (1976) durchgeführt und sind ausführlich im folgenden Kapitel 5.1.4 beschrieben.

Die Reduktion des Chrom(III) zu Chrom(II) kann aufgrund eines deutlichen Farbumschlags von Grün zu Blau verfolgt werden. Die blaue Cr(II)-Lösung ist an der Luft sehr instabil und sollte nach TUTTLE et al. (1986) jeweils frisch hergestellt werden. Nach eigenen Beobachtun-

gen konnte jedoch an einer Lösung, die in einer Glasflasche mit Schliffstopfen ohne Luftraum aufbewahrt wurde, selbst nach einem Monat keine farbliche Veränderung und folglich keine Oxidation festgestellt werden. Durch die Verwendung der gasdicht schließenden Glasflasche ohne Luftraum ist also eine Oxidation weitgehend ausgeschlossen.

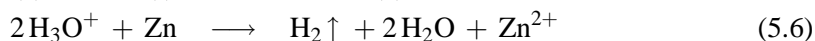
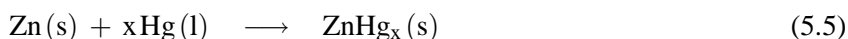
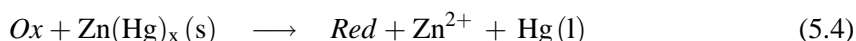
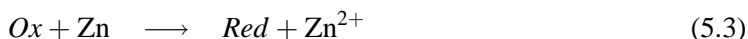


### 5.1.4 Die Jones-Reduktionssäule

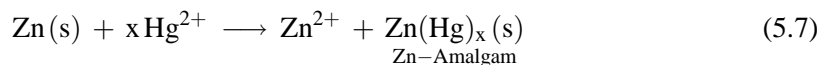
Der Jones-Reaktor besteht im wesentlichen aus einer Glassäule, die mit amalgamiertem Zinkgranulat befüllt ist (Abb. 5.1, S. 39). Die zu reduzierenden Lösungen werden im allgemeinen unter Vakuum durch die Säule gezogen. Eine detaillierte Anleitung zum Aufbau und zur Verwendung findet sich in SKOOG & WEST (1976). Ergänzende Hinweise wurden KENNEDY (1987), HARGIS (1988) und SKOOG et al. (1996) entnommen.

#### 5.1.4.1 Funktionsweise und Aufbau der Reduktionssäule

Zink ist ein relativ starkes Reduktionsmittel, das Chrom(III) zu Chrom(II) zu reduzieren vermag (Rkt. 5.1, 5.3 bzw. 5.4). Da in saurer Lösung zu arbeiten ist (0,1 M HCl) und Zink neben  $\text{Cr}^{3+}$  auch  $\text{H}_3\text{O}^+$  reduziert (Rkt. 5.6), muß letzterer Prozeß durch Amalgamierung des Zinks verhindert bzw. kinetisch gehemmt werden (Rkt. 5.7). Chrom(III) wird auch weiterhin effektiv durch das Zinkamalgam reduziert. Würde man eine saure Lösung durch eine Säule mit unbehandeltem Zink geben, würden große Mengen von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{H}_2$  resultieren (Rkt. 5.6). Weiterhin würde ein Anstieg des pH der Lösung erfolgen, so daß Metallhydroxide ausfallen könnten, die die Säule „verstopfen“ und die Lösung unbrauchbar machen würden. Die Amalgamierung von Zink hat also mehrere Vorteile.



Das Zinkgranulat<sup>(b)</sup> wird vor der Amalgamierung mit 1 M Salzsäure bedeckt, für eine Minute stehen gelassen und die Flüssigkeit anschließend dekantiert. Die Amalgamierung erfolgt mit Quecksilbernitrat ( $\text{HgNO}_3$ ) oder Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ). Dazu wird das Granulat wiederum mit einer 0,25 M Quecksilberlösung bedeckt (6,8 g/l  $\text{HgCl}_2$ ). Die Mischung wird für drei Minuten intensiv gerührt, damit alle Partikel des Granulats in Kontakt mit Quecksilber kommen. Diese Lösung wird ebenfalls dekantiert und das Granulat zwei- bis dreimal mit destilliertem Wasser gespült.



<sup>(b)</sup>ACS: 250 g Zinkgranulat (20 mesh  $\triangleq$  0,84 mm) in 1-l Becherglas mit 11 g  $\text{HgCl}_2$  in 100 ml Salzsäure

Das amalgamierte Zinkgranulat wird in eine vorbereitete Glasbürette gefüllt, bis eine Höhe von 30–40 cm bei einem Durchmesser von 2 cm erreicht wird. Die Bürette enthält eine Fritte, über der etwas Glaswolle eingebracht wurde. Um Luftblasen in der Zinksäule zu vermeiden, wird die Glassäule zunächst mit Wasser gefüllt und dann das Granulat hineingeschüttet.

Der in dieser Arbeit verwendete Jones-Reaktor enthält zwei verschiedene Körnungen des Zn-Granulats, die mit Teflongranulat gemischt wurden, um den Farbumschlag der Cr-Lösung innerhalb der Säule besser verfolgen zu können. Weiterhin konnte auf das Vakuum verzichtet werden, das sonst benötigt wird, um die Lösungen durch die Säule zu ziehen. In mehreren Versuchen zur Einstellung einer „freilaufenden“ Durchlässigkeit der Säule erwies sich das Mischungsverhältnis von Zink- und Teflongranulat als geeignet, eine Durchlaufgeschwindigkeit zu erreichen, welche die völlige Reduktion von Cr(III) gewährleistete. Die Geschwindigkeit, mit der die Lösung durch die Säule läuft, verändert sich über die Zeit, da aufgrund des Zinkverbrauchs bzw. der Auflösung des Zinks die Durchlässigkeit abnimmt. Das feine Granulat neigt dazu, die Säule abzudichten. Die Reoxidation der Chrom(II)-Lösung wurde durch einen konstanten Argonstrom in den Auffangbehälter vermieden.

#### 5.1.4.2 Benutzung der Reduktionssäule

Bevor die zu reduzierende Lösung, hier Chrom(III)-Lösung, den Reaktor durchlaufen kann, muß dieser mit 20–30-ml-Portionen einer Lösung gleicher Säurekonzentration gespült werden. Nach jeder Zugabe der Waschlösung wird der Flüssigkeitsstand auf minimal 1 cm oberhalb des Zinkgranulats abgelassen. Die letzte Portion der Spülflüssigkeit wird in der Säule belassen.

Ein Gefäß zum Auffangen der Chrom(II)-Lösung wird angebracht und mit Argon geflutet, vorzugsweise wird die Chrom(II)-Lösung direkt in den Säurebehälter geleitet. Dadurch wird ein erneutes Umfüllen mit Oxidationsrisiko vermieden. Die Chrom(III)-Lösung wird in das Reservoir gegeben und kann nun durch den Reaktor laufen, dabei ist der Flüssigkeitspegel in der Säule zu beachten, da das Zinkgranulat immer bedeckt sein sollte. Bei einem Stand von 1 cm oberhalb des Granulats wird mit 25 ml verdünnter Säure gespült. Insgesamt werden drei Spülungen mit verdünnter Säure vorgenommen. Abschließend werden 100–200 ml Wasser durch die Säule gezogen. Die Reduktionssäule wird zur Aufbewahrung mit Wasser bedeckt.

## 5.2 Durchführung der sequentiellen Schwefelextraktion

Die während der Probennahme (Kap. 7.2, S. 62) unter Argon verbrachten und aufbewahrten Proben sollen im möglichst unveränderten Zustand auf die Schwefelspeziation geprüft werden. Daher erfolgt keine Trocknung oder anderweitige Behandlung der Sedimente, um die unkontrollierbaren Einflüsse der Konservierungsart auf die Verteilung der Schwefelspeziationen ausschließen zu können (Kap. 4.1, S. 27).

Das Material wird jeweils im Argon-gefluteten Handschuhkasten homogenisiert und anschließend aliquotiert. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Proben wird ein Aliquot lediglich für die Wassergehaltsbestimmung<sup>(c)</sup> verwendet. Die zur Schwefelspeziation zu verwendende Teilmenge wird eingewogen, je nach Wassergehalt sind dies etwa 8–10 g der feuchten Probe.

---

<sup>(c)</sup>Trocknung bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz

Alle Präparationen, bis auf diejenigen zur Bestimmung des organischen Schwefels, werden im Handschuhkasten unter Schutzgas (Argon 4.8) durchgeführt. Zusammenfassende Darstellungen der einzelnen Extraktionsschritte sind in Tabelle A.1 (S. 149) sowie in Abb. 5.3 (S. 43) gegeben.

### 1. Elementarer Schwefel

- *Vorbereitung:*

- Probe in Zentrifugenglas einwiegen;  
(frisches Material entsprechend etwa 1 g Trockenmasse)
- 20 ml Methanol/Toluol-Gemisch zufügen
- mit DuraSeal<sup>TM(d)</sup> (zwei Lagen) abdecken und Abdichtung mit Parafilm<sup>®(e)</sup>-Streifen sichern;  
Beim Verschließen der Gläser darauf achten, daß kein Lösungsmittel am Rand bzw. außen am Glas haftet. Bereits kleinste Mengen reichen aus, um die Befestigungsstreifen aus Parafilm aufzulösen. Folge: Lösungsmittel tritt aus, Sauerstoff kann eindringen.
- 12 h über Kopf schütteln (heute: Rollenschüttler im Handschuhkasten)
- zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
- Lösung abziehen, in 50-ml-Becherglas sammeln
- Vorgang wiederholen

- *Nachweis:*

- Lösungsmittel verdampfen
- 30 ml aqua bidest und 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zufügen, Uhrglas auflegen, mehrere Stunden bei schwacher Siedehitze halten, Ränder mit aqua bidest abspülen
- Vorgang evtl. wiederholen bis Farbumschlag auftritt (von gelb nach weiß bzw. klar)
- auf S messen (ICP-OES)

### 2. Säurevolatiles Sulfid (AVS), säurelöslicher Schwefel (ASS) und simultan extrahierte Metalle (SEM)

- *Vorbereitung:*

- Probenrückstand aus Schritt 1 in Destillationsglaskolben (500 ml) überführen, anhaftende Reste mit aqua bidest aus Zentrifugenglas spülen, dabei möglichst wenig Wasser einsetzen
- Wasserzugabe durch Wiegen quantifizieren, erforderliche Zugabe von 6 M HCl berechnen, um Säurestärke von 1 N zu erreichen (ca. 100 ml aqua bidest: 20 ml 6 M HCl)
- bei sehr bindigen Sedimenten den luftdicht verschlossenen Kolben mit Ultraschall behandeln (ca. 2 min)
- Glaskolben in Destillationsapparatur einbauen (Abb. 5.2, S. 39)

---

<sup>(d)</sup>chemisch resistente, luftdichte Folie

<sup>(e)</sup>Verschlußfolie



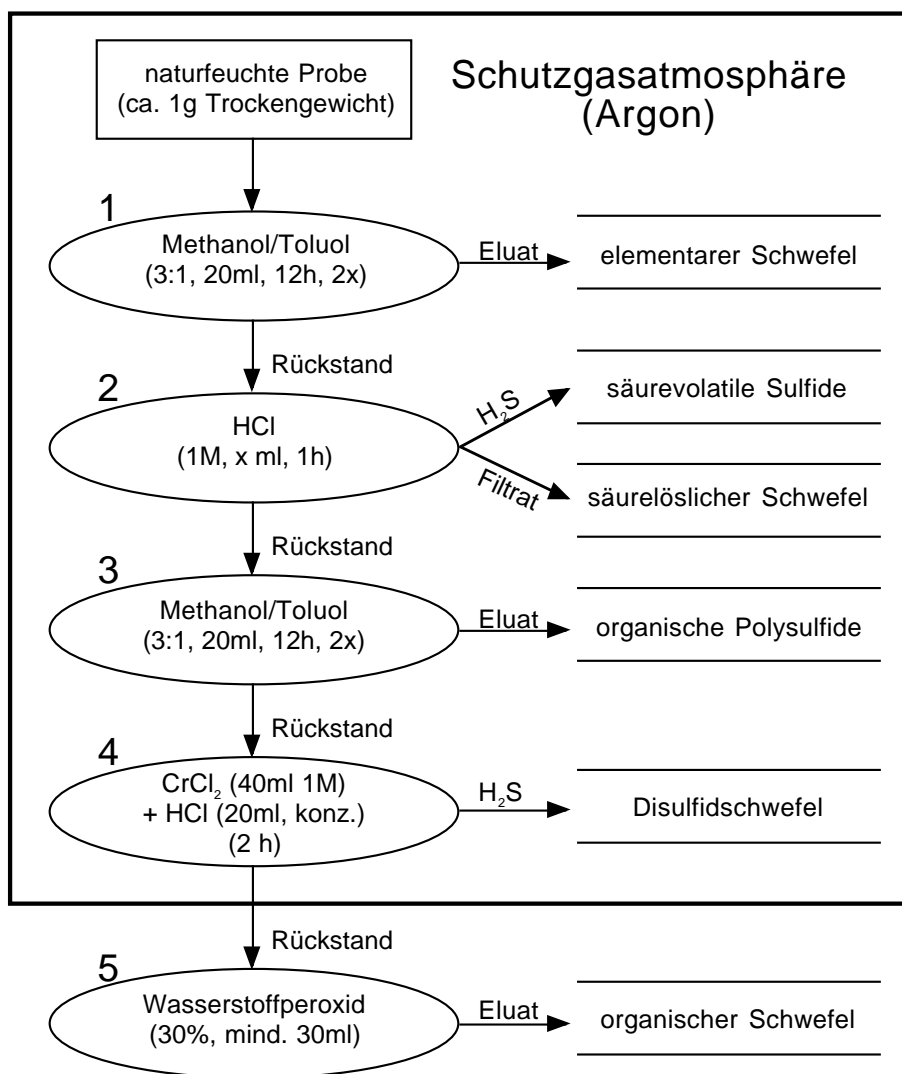
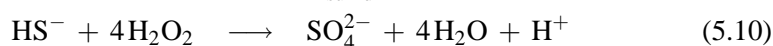
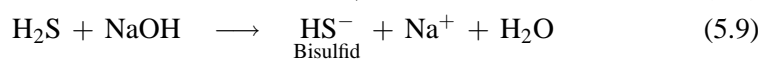
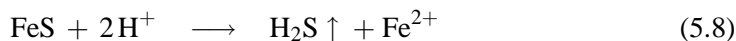


Abbildung 5.3: Übersicht zur Durchführung der sequentiellen Schwefelextraktion

- Apparatur 5 min mit Ar spülen
- Ar-Zufuhr auf Säurebehälter umstellen, um den erforderlichen Gegendruck zum Systeminnendruck aufzubauen
- berechnete Menge an 6 M HCl aus Säurebehälter in Glaskolben leiten
- Ar-Zufuhr wieder über Kolben leiten (ca. 2 Blasen/sec)
- 20 min bei Raumtemperatur reagieren lassen (Rkt. 5.8)
- entstehendes H<sub>2</sub>S mit dem Ar-Strom über pH-Puffer in NaOH- Lösung leiten (Rkt. 5.9)
- bis zum Kochen erhitzen (ca. 5 min); Hitze reduzieren
- 25 min reagieren lassen, weiterhin entstehendes H<sub>2</sub>S mit Ar-Strom in NaOH- Lösung leiten

- Lösung und Rückstand in Zentrifugenglas überführen, mit DuraSeal abdichten, zentrifugieren, dekantieren, Lösung auffangen (= Lsg. A); dient zur Messung von ASS und SEM
- *Nachweis:*
  - zu Lsg. A in einem Becherglas 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zufügen, Uhrglas auflegen, 2 h bei schwacher Siedehitze halten, Ränder mit aqua bidest abspülen
  - Vorgang evtl. wiederholen bis Farbumschlag auftritt (von Gelb nach Weiß bzw. klar)
  - NaOH-Lösung in einem weiteren Becherglas mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kochen (Rkt. 5.10)
  - NaOH-Lösung und Lsg. A auf S messen (ICP-OES)
  - Lsg. A zusätzlich auf SPUR und HE<sup>(f)</sup> messen (ICP-OES)
- *Reaktionsgleichungen zur AVS-Extraktion:*



### 3. Organische Polysulfide (und Artefakte)

- wie bei Punkt 1 (S. 42)
- Rückstand aus Schritt 2 verwenden

### 4. Disulfidschwefel

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Punkt 3 in Destillationsglaskolben (500 ml) überführen, mit aqua bidest spülen
  - 10 ml Ethanol (unvergällt) zugeben
  - Säurebehälter mit 40 ml 1 M CrCl<sub>2</sub> und 20 ml konz. HCl befüllen  
Es empfiehlt sich, ein Vielfaches dieser Menge anzusetzen und einzufüllen, wenn mehrere Proben innerhalb eines gewissen Zeitraumes bearbeitet werden sollen.
  - Glaskolben in Destillationsapparatur einbauen (Abb. 5.2, S. 39)
  - Destillationsapparatur 5 min mit Ar spülen
  - Ar-Zufuhr auf Säurebehälter umstellen, um den erforderlichen Gegendruck zum Systeminnendruck aufzubauen
  - Cr(II)-HCl-Gemisch aus Säurebehälter in Kolben zugeben
  - Ar-Zufuhr wieder über Kolben leiten (ca. 2 Blasen/sec)
  - 15–30 min bei Raumtemperatur reagieren lassen (Rkt. 5.11)
  - bis zum Kochen erhitzen (ca. 5 min); Hitze reduzieren
  - 25 min reagieren lassen
  - entstehendes H<sub>2</sub>S mit dem Ar-Strom über pH-Puffer in NaOH-Lösung leiten (Rkt. 5.9)

<sup>(f)</sup>SPUR und HE: Meßprogramme des ICP-OES für die Bestimmung von Spuren- bzw. Hauptelemente

- weitere Arbeiten „an der Luft“ durchführen
- Lösung in Zentrifugenglas überführen, mit DuraSeal abdichten, zentrifugieren, dekantieren
- *Nachweis:*
  - NaOH-Lösung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kochen wie bei Punkt 2 (S. 42)
  - auf S messen (ICP-OES)
- *Reaktionsgleichung zur DiS-Extraktion:*



### 5. Organischer Schwefel

Diese Arbeiten werden „an der Luft“ durchgeführt.

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Schritt 4 in Zentrifugenglas mit aqua bidest spülen, anschließend zentrifugieren, um Cr-Rückstände zu verringern
  - Rückstand in hohes 200-ml-Becherglas spülen
  - auf Heizplatte Lösung fast bis zur Trockene eindampfen
  - 30 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeben
  - bei 80 °C digerieren<sup>(g)</sup>
  - Rückstand sollte nach Behandlung einen deutlichen Farbumschlag bzw. eine Bleichung aufweisen; evtl. Vorgang wiederholen
- *Nachweis:* auf S messen (ICP-OES)

## 5.3 Probleme und Fehler bei der Schwefelextraktion

Während der sequentiellen Schwefelextraktion auftretende Fehler lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen unterteilen: zufällig und systematisch. Zu den zufälligen Fehlern zählen z. B. Luftzutritt durch undichte Verschlüsse. Zu den eher systematischen Fehlern können kaum änderbare Umstände während der Extraktion gerechnet werden.

Die einfachste Prüfmöglichkeit auf Fehler ist der Vergleich zwischen Gesamtschwefel (S<sub>tot</sub>) und der Summe der einzelnen Schwefelspezies (S<sub>sum</sub>). Gewisse Abweichungen sind dabei zu tolerieren, da Inhomogenitäten der Proben nicht ausgeschlossen werden können.

### 5.3.1 Systematische Fehler

In den Proben des Arendsee treten sowohl positive als auch negative Differenzen zwischen dem Schwefelgesamtgehalt (S<sub>tot</sub>) und der Summe aller extrahierten Schwefelspezies (S<sub>sum</sub>) auf. Es wurden 61–226 % an S<sub>tot</sub> erreicht. Dies beruht u. a. auf der hohen Inhomogenität der Sedimente in Kombination mit der Aufschlußmethodik und der eingesetzten Probenmenge. Eine exakte

---

<sup>(g)</sup>Proben reagieren teilweise heftig (schäumen) und kochen über; müssen bis zum ersten Aufschäumen beobachtet werden. Reaktion läßt sich durch kurzes Abkühlen im Wasserbad und durch Rühren mit einem Glasstab kontrollieren. Es empfiehlt sich bei mehreren Proben, diese nacheinander bzw. zeitversetzt zu digerieren.

Homogenisierung der Sedimente zöge intensiven Kontakt mit der „Luft“ nach sich. Die intensive Aufarbeitung des Sediments, z. B. durch Aufmahlen der feuchten,  $O_2$ -empfindlichen Proben, birgt ein hohes Risiko der Oxidation und somit der Veränderung der ursprünglichen Schwefelspeziation in sich (Kap. 4.1, S. 27).

Ein vollständiger Schutz vor Sauerstoffzutritt kann trotz ständiger Flutung mit Argon bei dem unvermeidbarem häufigen Schleusen von Proben und Geräten in und aus dem Handschuhkasten nicht verwirklicht werden. Zusätzlich wären weitere Geräte notwendig, die den ohnehin geringen Raum zum Hantieren im Handschuhkasten weiter einschränken würden. Somit müssen die Inhomogenitäten der vorliegenden Proben in Kauf genommen werden. Daneben können während der Schwefelextraktion geringe Verluste an Schwefel auftreten (Kap. 5.3.2).

Weitere Unterschiede entstehen durch die generell geringen, jedoch stark abweichenden Probenmengen für die Analysen. Während für die Bestimmung des Gesamtschwefels mittels Königswasseraufschluß 200 mg getrockneten Materials verwendet wurden, ist für die sequentielle Extraktion naturfeuchtes Material notwendig, dem etwa 1 g Trockenmasse entspricht.

### 5.3.2 Zufällige Fehler

Nicht zu vernachlässigen sind Veränderungen der Proben, die bereits bei Probennahme, -lagerung und -behandlung auftreten. Sie können auch durch eine optimale Durchführung der sequentiellen Extraktion von Schwefel nicht ausgeglichen werden.

Zu den vermeidbaren Fehlern während der Extraktion zählen u. a. Verlust von Probenmaterial und -lösung. Wie bereits unter Punkt 1 in Kapitel 5.2 (S. 42) erwähnt, kann Lösung durch undichte Verschlüsse der Zentrifugengläser während des Überkopfschüttelns entweichen.

Ein weiterer Schwachpunkt beruht im Anhaften von Sedimentpartikeln an den Glasgefäßen, die vollständig überführt werden müssen. Der zur AVS- und DiS-Destillation erforderliche spezielle Destillationsglaskolben (Abb. 5.2, S. 39) erschwert eine derartige Überführung außerordentlich. Die anhaftenden Partikel können nur teilweise durch Überspülen mit aqua bidest zurückgewonnen werden, wobei die Wassermenge durch das Volumen der Zentrifugengläser (250 ml) beschränkt ist. Erschwerend kommt hinzu, daß durch die Hitzeeinwirkung das Sediment im oberen Bereich der Wandung des Destillationsglaskolbens besonders stark haftet. Während hierdurch im Fall des Methanol/Toluol-Schrittes eine Verschleppung von Schwefel von der  $S^0$  in die PolyS-Fraktion resultiert, ergibt sich im zweiten Fall eine Verminderung der Gehalte der nachfolgenden Extraktionsschritte sowie der Gesamtsumme des Schwefel.

Bei der Extraktion von AVS und DiS blieb Schwefel in der Pufferlösung zurück, wie am leichten Geruch des Puffers nach Schwefelwasserstoff festzustellen war. Die enthaltenen Mengen sind wahrscheinlich vernachlässigbar gering, da  $H_2S$  durch seinen charakteristischen Geruch bereits in sehr niedrigen Konzentrationen ab etwa 0,025 ppm in der Luft wahrgenommen wird (SCHMIDT et al., 1975). Von Bedeutung ist dies sicher vor allem bei den relativ geringen AVS-Konzentrationen. Daher wurde auf die Gaswäsche mit der Pufferlösung verzichtet (Schritte 2 und 4; Abb. 5.3, S. 43). Nachteilige Veränderungen sind durch das Weglassen dieser Pufferung nicht festzustellen.

## 5.4 Separate AVS-Destillation

Vielfach wird AVS von verschiedenen Autoren als einzelne Schwefelfraktion extrahiert, ohne andere Schwefelformen zu berücksichtigen. Diese separate AVS-Destillation wird vor allem

bei der Toxizitätsabschätzung von Sedimenten eingesetzt (DI TORO et al., 1992, 1990; HARE et al., 1994; MORSE, 1994, u. a.). Die Toxizität von Sedimenten wird über das Verhältnis der molaren Konzentrationen von AVS und simultan extrahierten Metallen (SEM; vor allem Cd und Ni) abgeschätzt. Die Extraktion erfolgt dort mit kalter Salzsäure. Da die meisten Metalle aufgrund einer höheren Stabilität, mit Ausnahme von Mangan, Eisen aus dessen Monosulfiden verdrängen, wird angenommen, daß z. B. Cadmium in anoxischen Sedimenten nicht verfügbar ist, solange die AVS-Konzentration größer ist und damit Cadmium als CdS gebunden werden kann (Tabelle 1.2, S. 10; Kap. 1.3.2, S. 10).

In der vorliegenden Arbeit wurde an einigen Sedimenten die AVS-Destillation an separaten Probenaliquoten durchgeführt, um die AVS-Werte aus der sequentiellen Schwefelextraktion überprüfen und mit Literaturdaten vergleichen zu können. Darüber hinaus kann eine Toxizitätsabschätzung der Sedimente erfolgen. Letzteres erfolgt jedoch unter Einschränkungen, da AVS und SEM im Gegensatz zu den oben erwähnten Arbeiten mit heißer Salzsäure, entsprechend dem zweiten Schritt des angewendeten, sequentiellen Extraktionsverfahrens, extrahiert wurden. Dies hat zur Folge, daß Greigit miterfaßt wird und daß sich der Gehalt an SEM erhöhen kann, da Tonminerale in der heißen Säure stärker hydrolysisieren.

#### 5.4.1 Durchführung

- *Vorbereitung:*

- unbehandelte Probe (naturfeucht, Ar, gekühlt) im Handschuhkasten (Ar) direkt in Destillationsrundkolben einwiegen; Probengewicht entsprechend 1 g Trockenmasse
- bei sehr bindigen Proben luftdicht verschlossenen Kolben evtl. für wenige Minuten (ca. 2 min) in Ultraschallbad stellen
- noch im Handschuhkasten 100 ml aqua bidest zufügen (Säurestärke der angesetzten 6 M HCl sonst zu hoch → 1 M HCl)
- Kolben in Destillationsapparatur einbauen, für 5 min mit Ar fluten
- Ar-Zufuhr auf Säurebehälter umstellen, um den erforderlichen Gegendruck zum Systeminnendruck aufzubauen
- 20 ml 6 M HCl aus Säurebehälter zufügen
- Ar-Zufuhr wieder über Kolben führen
- 20 min bei Raumtemperatur reagieren lassen
- zum Kochen bringen; Hitze reduzieren; 25 min weiterreagieren lassen
- entstehendes  $H_2S$  mit Ar-Strom über Puffer in NaOH-Lösung leiten

- *Nachweis:*

- Lösung aus Kolben in Zentrifugenglas geben, zentrifugieren, dekantieren
- aufgefangene Lösung mit 2 ml  $H_2O_2$  für einige Stunden bei 80 °C reagieren lassen
- auf ASS und SEM untersuchen (S, SPUR und HE mit ICP-OES)
- NaOH-Lösung auf AVS untersuchen (S mit ICP-OES)



# Kapitel 6

## Bindungsformanalyse

In dieser Arbeit wurde ein sequentielles Verfahren zur Bindungsformanalyse von JAKOB et al. (1990) eingesetzt. Es beruht auf der sequentiellen Extraktion von TESSIER et al. (1979) und FÖRSTNER & CALMANO (1982). Insgesamt werden sechs Phasen unterschieden (Abb. 6.1, S. 54).

Da das hier untersuchte Material aus dem anoxischen Bereich stammt, wurden die Arbeiten wie bei der sequentiellen Schwefelextraktion anaerob, d. h. im Argon-gespülten Handschuhkasten durchgeführt, um eine Veränderung der Bindungsformverteilung während der Bearbeitung zu verhindern. Erst der fünfte und sechste Schritt des Extraktionsverfahrens können unter „normalen“ Bedingungen durchgeführt werden.

Dieses Verfahren wurde in seiner ursprünglichen wie auch in modifizierter Form bereits mehrfach an diesem Institut durchgeführt (AHLERS, 1998; PLAGGE, 2000; VAN DER VEEN, 1997; VOGT, 1999; ZACHMANN & BLOCK, 1994, u. a.). Eine tabellarische Anleitung findet sich im Anhang (Abschnitt A.6, S. 154).

Ziel dieser Untersuchungsmethode ist es, eine Aussage über die Verteilung von Elementen auf die sechs Bindungsformgruppen zu treffen. Unterschieden werden:

1. **austauschbare bzw. adsorbierte Kationen**

Hierbei wird der Anteil der Schwermetalle ermittelt, der nur schwach adsorptiv an Mineraloberflächen (Tonminerale, organische Substanzen, Eisenoxide, ...) gebunden und sonst sehr mobil ist.

2. **karbonatisch gebundene Anteile**

Schwermetalle, die als karbonatische Mineralphasen oder mit solchen assoziiert vorliegen, werden gelöst.

3. **leicht reduzierbare Phase**

Dazu zählen Elemente, die an amorphen Mangan- und Eisenoxiden und -hydroxiden adsorbiert sind.

4. **weniger leicht reduzierbare Phase**

Hier handelt es sich um Schwermetalle, die an Eisen- und Manganoxide und -hydroxide mit höherem Kristallinitätsgrad gebunden sind. In diesem Schritt werden auch an Aluminiumoxide/-hydroxide gebundene Schwermetalle erfaßt.

### 5. organisch-sulfidische Phase

Extrahiert werden Schwermetalle, die in organischen Substanzen gebunden sind bzw. als Sulfidminerale vorliegen.

### 6. residual gebundene Fraktion

Schwermetalle, die in stabilen Mineralisationen, z. B. Silikate, gebunden sind, werden im letzten Schritt erfaßt.

Auf Grundlage dieser Einteilung kann eine detaillierte Beurteilung des toxischen Potentials erfolgen, die allein auf Gesamtgehalte gestützt nicht möglich und auch nicht sinnvoll wäre. Es ist allerdings bei der Ansprache der Bindungsformen zu beachten, daß es sich um operationell definierte Gruppen handelt. Über die Kenntnis der vertretenen Bindungsanteile der Hauptkomponenten (Fe-, Al-, Mn-Oxide/-Hydroxide) als Trägerphasen für Schwermetalle und den jeweiligen Anteil an Schwermetallen kann der Einfluß von Veränderungen der Sedimentparameter, z. B. pH, Eh, Salzlast, auf eine mögliche Remobilisierung toxischer Elemente abgeschätzt und eingeordnet werden.

Wie schon oben erwähnt, handelt es sich bei den einzelnen Bindungsformen der sequentiellen Extraktion um operationell definierte Gruppen. Dies wird insbesondere an der Bezeichnung des fünften Schrittes mit „organisch-sulfidisch“ deutlich. In diesem Extraktionsschritt werden sowohl an organische Komponenten gebundene Schwermetalle als auch Schwermetallsulfide zusammen erfaßt. Eine Differenzierung ist durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid nicht möglich (CALVERT & BATCHELOR, 1978). Aber auch die reduzierbaren Phasen bestehen nicht aus chemisch eindeutig definierten Oxiden, so daß die Aufteilung auf die einzelnen Extraktionsphasen als lediglich halbquantitativ zu betrachten ist. Darüber hinaus entscheidet in diesen Gruppen auch der Kristallinitätsgrad, der ebenfalls keinen klaren Wert besitzt, über die Erfassung in der jeweiligen Bindungsgruppe. Die einzelnen Extraktionsmittel wirken also nicht selektiv bzw. eindeutig phasenspezifisch (FÖRSTNER & CALMANO, 1982). Ein Beispiel ist der Nachweis von Chrom in der karbonatischen Phase. Ein entsprechendes Chromkarbonat existiert in der Natur aber nicht. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um Vorläufer aus den anschließenden Extraktionsschritten. Auch die Extraktion von Blei in der residualen Phase ist problematisch. Bleisilikate sind nur unter bestimmten Bedingungen denkbar, z. B. als Hochtemperaturmineralisationen in metallurgischen Schlacken. In vielen Fällen ist auch mit Verschleppungen aus vorhergehenden Phasen zu rechnen.

Die größten Schwierigkeiten bei der Beurteilung der potentiellen Toxizität von Sedimenten treten durch die kombinierte Erfassung von organischen und sulfidischen Bindungsformen auf. Insbesondere der Wechsel vom reduzierenden zum oxidierenden Milieu kann hier zu Freisetzungen von umweltrelevanten Elementen führen (LARSEN & POSTMA, 1997). Auf der anderen Seite kann durch das Eintreten reduzierender Verhältnisse eine Festlegung dieser Elemente als Sulfide erfolgen und so gegenüber der realen Situation eine verminderte Toxizität vortäuschen (DI TORO et al., 1992, 1990; HARE et al., 1994). Bisher ist eine Verifizierung des Extraktionsschrittes für die Sulfide und ebenso die eindeutige, separate Ansprache der sulfidisch gebundenen Elemente nicht möglich. Neben der Schwefelspeziation in anoxischen Sedimenten soll die vorliegende Arbeit Ansätze zur Klärung dieser Fragestellung ergeben. Die Überprüfung soll durch die Kombination der Ergebnisse aus der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) mit denen der sequentiellen Schwefelextraktion erfolgen.



## 6.1 Durchführung

Wie bereits bei der Analyse der Schwefelspeziation wird auch bei der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) nur naturfeuchtes und unter Schutzgasatmosphäre gelagertes Probenmaterial verwendet, um die ursprüngliche Bindungsformverteilung zu erhalten und nicht Artefakte nachzuweisen. Sauerstoffzutritt zu anoxischen Sedimenten führt zur Oxidation sulfidischer Komponenten, so daß die Mobilität bestimmter Schwermetalle, z. B. Cadmium und Zink, geändert wird (RECKE, 1987). Wie FÖRSTNER & SALOMONS (1991) zeigten, beeinflußt die an den Proben angewendete Konservierungsmethode die Bindungsformverteilung deutlich. Allein die anaerobe Lagerung ermöglicht zuverlässige Ergebnisse, die den natürlichen Gegebenheiten entsprechen.

Auch während der Durchführung kann Sauerstoff die Verteilung der Bindungsformen beeinflussen, so daß die Extraktion unter anaeroben Bedingungen erfolgen muß. Hierzu werden die Extraktionslösungen einige Zeit offen in der Argon-Atmosphäre des Handschuhkastens gelagert, um den enthaltenen Sauerstoff auszutreiben. Die einzelnen Extraktionsschritte werden bis einschließlich der vierten Phase unter Schutzgas (Argon 4.8) im Handschuhkasten vorgenommen. Der fünfte Schritt beinhaltet die Oxidation der Sulfide und des organischen Materials durch Wasserstoffperoxid, so daß eine weitere anaerobe Führung nicht mehr sinnvoll ist.

Das Probenmaterial wird im Argon-gefluteten Handschuhkasten homogenisiert und anschließend aliquotiert. Die zur Bindungsformanalyse zu verwendende Teilmenge wird unter Schutzgas eingewogen. Je nach Wassergehalt des Sediments sind dies etwa 8–10 g der feuchten Probe.

Zusammenfassende Darstellungen der einzelnen Extraktionsschritte sind in der Tabelle auf Seite 154 sowie in Abbildung 6.1 (S. 54) gegeben.

### 1. Adsorbierte Kationen

- *Vorbereitung:*
  - Probe in Zentrifugenglas einwiegen  
(frisches Material entsprechend etwa 1 g Trockenmasse)
  - 20 ml 1 M Ammoniumacetat (pH 7) zufügen
  - mit zwei Lagen DuraSeal abdecken und Abdichtung mit Parafilm-Streifen sichern
  - 2 h über Kopf schütteln
  - zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
  - Lösung abziehen, in 30-ml-PE-Flaschen füllen
- *Nachweis:*
  - auf SPUR und HE<sup>(a)</sup> messen (ICP-OES)

### 2. Karbonatische Phase

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Schritt 1 in Zentrifugenglas belassen
  - 20 ml 1 M Natriumacetat (pH 5) zufügen

---

<sup>(a)</sup>SPUR und HE: Meßprogramme des ICP-OES für die Bestimmung von Spuren- bzw. Hauptelementen

- mit zwei Lagen DuraSeal abdecken und Abdichtung mit Parafilm-Streifen sichern
- 5 h über Kopf schütteln
- zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
- Lösung abziehen, in 30-ml-PE-Flaschen füllen
- *Nachweis:*
  - auf SPUR und HE messen (ICP-OES)

### 3. Leicht reduzierbare Phase

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Schritt 2 in Zentrifugenglas belassen
  - 100 ml 0,1 M Hydroxylammoniumchlorid (pH 2) zufügen
  - mit zwei Lagen DuraSeal abdecken und Abdichtung mit Parafilm-Streifen sichern
  - 12 h über Kopf schütteln
  - zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
  - klare Teillösung abziehen, in 30-ml-PE-Flaschen füllen, verbleibende Lösung abziehen und verwerfen
- *Nachweis:*
  - auf SPUR und HE messen (ICP-OES)

### 4. Weniger leicht reduzierbare Phase

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Schritt 3 in Zentrifugenglas belassen
  - 100 ml 0,2 M Ammoniumoxalat/Oxalsäure (pH 3) zufügen
  - mit zwei Lagen DuraSeal abdecken und Abdichtung mit Parafilm-Streifen sichern
  - 24 h über Kopf schütteln
  - zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
  - Ab diesem Punkt kann „an der Luft“ gearbeitet werden.
  - klare Teillösung abziehen, in 30-ml-PE-Flaschen füllen, verbleibende Lösung abziehen und verwerfen
- *Nachweis:*
  - auf SPUR und HE messen (ICP-OES)

### 5. organisch-sulfidische Phase

- *Vorbereitung:*
  - (a) *Wasserstoffperoxidbehandlung:*
    - Rückstand aus Schritt 4 vollständig durch Spülen mit aqua bidest in ein hohes 200-ml-Becherglas überführen
    - auf Heizplatte fast bis zur Trockene eindampfen

- 30 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugeben
  - bei 80 °C digerieren<sup>(b)</sup>
  - Rückstand sollte nach Behandlung einen deutlichen Farbumschlag bzw. eine Bleichung aufweisen; evtl. Vorgang wiederholen
  - auf Heizplatte fast bis zur Trockene eindampfen
  - Rückstand in Zentrifugenglas vollständig überführen
- (b) *Extraktion mit Ammoniumacetat:*
- 100 ml 1 M Ammoniumacetat (pH 7) zufügen
  - mit zwei Lagen DuraSeal abdecken und Abdichtung mit Parafilm-Streifen sichern
  - 12 h über Kopf schütteln
  - zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min)
  - klare Teillösung abziehen, in 30-ml-PE-Flaschen füllen, verbleibende Lösung abziehen und verwerfen
- *Nachweis:*
    - auf SPUR und HE messen (ICP-OES)

## 6. Residuale Phase

- *Vorbereitung:*
  - Rückstand aus Schritt 5 mit  $\text{HNO}_3$  in Zentrifugenglas lösen und über Nacht stehenlassen
  - mit aqua bidest in Teflontiegel spülen, eindampfen
  - Flußsäureaufschluß:
    - \* 7 ml Flußsäure (HF) zufügen und bei 160 °C eindampfen lassen
    - \* 2 ml  $\text{HClO}_4$  + 7 ml HF zufügen und bei 160 °C eindampfen lassen
  - mit 20 ml 1 n HCl aufnehmen
  - über Nacht stehenlassen, klare Teilprobe abziehen und in ausgewogene PE-Flaschen abfüllen
  - Restlösung eindampfen
  - erneut aufschließen
  - mit 10 ml 1 n HCl aufnehmen, und restlos in PE-Flasche überführen
  - Verdünnungsfaktor ergibt sich aus Lösungsgewicht
- *Nachweis:*
  - auf SPUR und HE messen (ICP-OES)

---

<sup>(b)</sup> Proben reagieren teilweise heftig (schäumen) und kochen über; müssen bis zum ersten Aufschäumen beobachtet werden. Reaktion läßt sich durch kurzes Abkühlen im Wasserbad und durch Rühren mit einem Glasstab kontrollieren. Es empfiehlt sich bei mehreren Proben, diese nacheinander bzw. zeitversetzt zu digerieren.

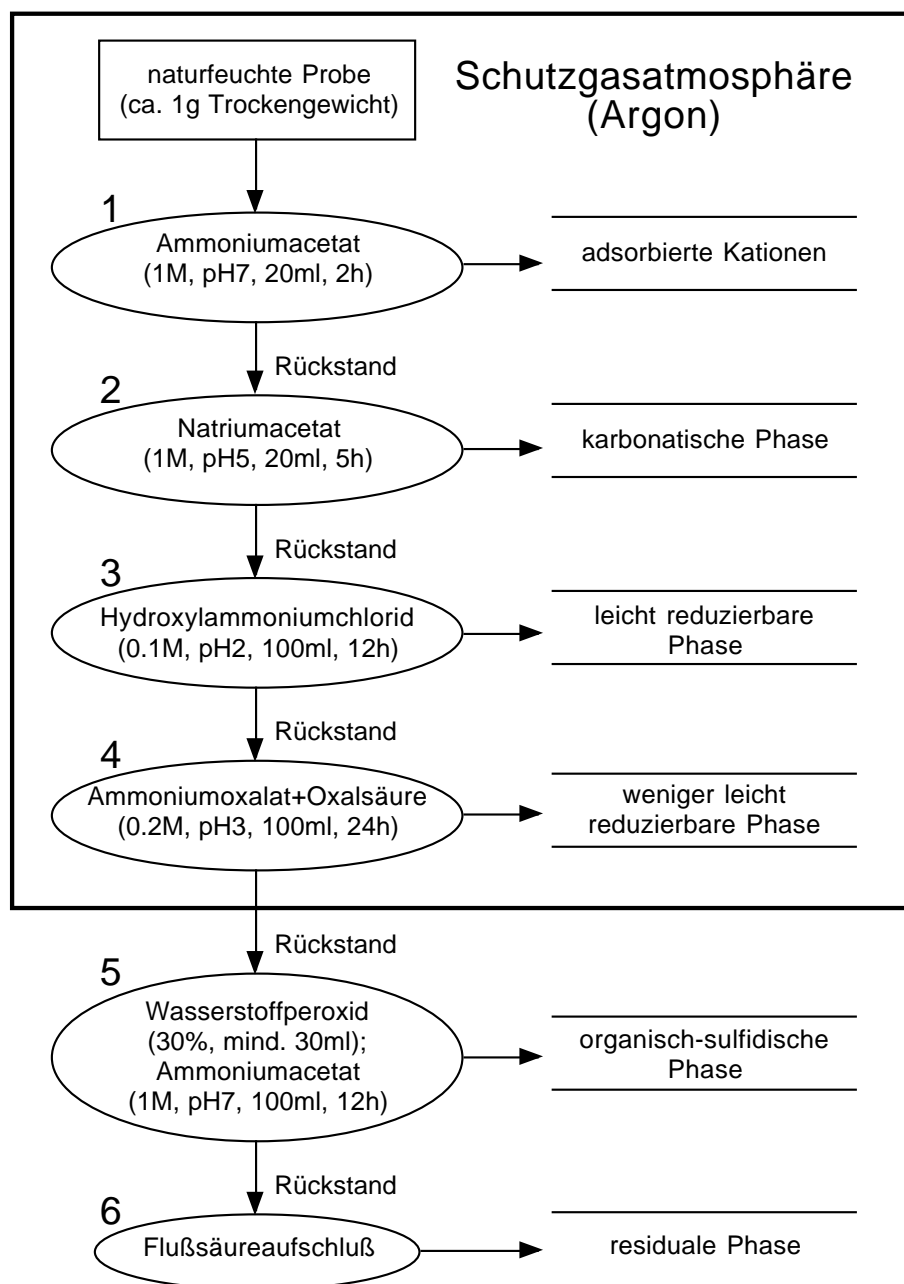


Abbildung 6.1: Übersicht zur Durchführung der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990)

## 6.2 Fehlerquellen

Ein Vergleich der ermittelten Elementkonzentrationen aus der Gesamtanalyse und der Summe der einzelnen Extraktionsschritte ergibt teilweise gravierende Unterschiede. Abweichungen nach oben wie nach unten kommen durch verschiedene, im folgenden zu erörternde Fehlerquellen zustande.

Bei der Arbeit mit reduzierten Sedimenten ist darauf zu achten, daß die Proben möglichst

wenig in Kontakt mit „Luft“ geraten. Dies gilt auch für die Argon-Atmosphäre im Handschuhkasten, der besonders nach dem Schleusen einen gewissen Sauerstoffgehalt aufweisen kann. Somit sollte der Zeitaufwand für den Homogenisierungsvorgang so kurz wie möglich gehalten werden. Bei der hier gegebenen Verwendung von bergfeuchtem und in der Regel bindigem Material bleiben oft trotz intensiven Durchmischens latent Inhomogenitäten erhalten. Bereits einzelne Partikel mit einem höheren oder niedrigeren Schwermetallgehalt verursachen Konzentrationsdifferenzen. Identische Analysenresultate für Teilproben setzen jedoch eine intensive Homogenisierung, z. B. durch Aufmahlen, voraus. Dies ist nicht möglich, da dann die Proben getrocknet werden müßten, wodurch nichtnachvollziehbare Veränderungen durch Oxidation hervorgerufen würden.

Zusätzlich schwankt durch die Verwendung der naturfeuchten Sedimente der Anteil der Festsubstanz, auf dessen Basis die Konzentrationen berechnet werden. So kann der Porenwassergehalt bei der Entnahme aus den Probenbehältnissen für die Gesamtanalyse und für die sequentielle Extraktion unterschiedlich sein. Darüber hinaus ist auch nicht absolut gewährleistet, daß die zur Homogenisierung durchgemischte Probe durchweg identische Wassergehalte führt. Dieser Befund kann sich um so gravierender auswirken, als für die Untersuchungen zur sequentiellen Elution (ebenso wie für die Schwefelspeziation) relativ geringe Probenaliquote benötigt werden (1 g Trockenmasse). Eine Trocknung der Sedimente würde eine bessere Homogenisierung bewirken. Die Trocknung ist jedoch nicht möglich, da dies wie bereits oben erwähnt, nichtnachvollziehbare Veränderungen durch Oxidation nach sich zieht. Insbesondere wären davon die sulfidischen und kationenaustauschbaren Anteile betroffen. Ebenso führt die Oxidation von reduziertem Eisen und Mangan zu Änderungen der Bindung an diese reduzierbaren Phasen.

Auch im Verlauf der Probenlagerung können trotz dunkler und kühler Lagerung unter Ar-Atmosphäre Veränderungen der ursprünglichen Speziesverteilung auftreten, daher sollte der Zeitraum zwischen Probennahme und Untersuchung möglichst kurz gehalten werden.

Hohe Konzentrationen der Hauptelemente in den extrahierten Lösungen verursachen bei der Analyse durch Matrixeffekte Probleme. Hierbei handelt es sich zunächst um durch die Extraktionslösungen selbst eingebrachte hohe Salzlasten. Beispielsweise müssen im Extraktionsschritt zwei (karbonatisch gebundene Elemente) zum Teil geringste Spuren ( $< 1$  ppm) in einer Lösung mit  $> 20\,000$  ppm Na gemessen werden. Trotz Matrixanpassung der Referenzlösungen sind die resultierenden Querstörungen nicht unbedingt reproduzierbar, zumal im unteren Spurenbereich.

Problematisch sind auch die durch die Oxalatlösung hervorgerufenen Effekte, welche ein nicht kontrollierbares Zusetzen der Zerstäuber der ICP-OES und somit der analytischen Verfälschung verursachen. Neuere Untersuchungen am Geochemischen Labor belegen, daß diese Effekte durch extreme Verdünnung beherrschbar werden. Allerdings liegen dann die Konzentrationen der gesuchten Elemente unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-OES, so daß nur noch die Analytik mittels ICP-MS brauchbare Resultate liefert.

Weiterhin können aus den Proben selbst „störende“ Elemente freigesetzt werden, die dort als Hauptelemente auftreten. Die „störenden“ Elemente sind im zweiten Schritt Calcium, im vierten Schritt Eisen und Aluminium sowie im letzten Schritt wiederum Aluminium. Daher resultieren bei vielen Spurenelementen Überbefunde aus *pile-up*-Effekten. Besonders stark kann sich dies auf den Nachweis von Blei mittels ICP-OES auswirken, bedingt durch hohe Al-Konzentrationen im vierten und sechsten Schritt.

Unvermeidbare, zurückbleibende Lösungsreste in den Proben verursachen Verschleppungen von einer Phase zur nächsten. Sie können als eine weitere Ursache für erhöhte Befunde

der sequentiellen Extraktion gegenüber dem Gesamtaufschluß gelten. Demgegenüber entstehen Minderbefunde durch Verluste von Probenmaterial beim Abziehen der Lösungen sowie beim Umfüllen der Proben (Schritt 5).

## **Teil III**

# **Anwendung der sequentiellen Schwefelextraktion**





# Kapitel 7

## Der Arendsee

### 7.1 Beschreibung und Entwicklung des Arendsees

Der Arendsee ist eines der bedeutendsten Gewässer in der Altmark ca. 120 km nordwestlich von Magdeburg. Es ist ein eutropher Hartwassersee mit einem geringen Frischwasserzufluß, wie aus der niedrigen Wasseraustauschrate von 0,88 % pro Jahr abgeleitet werden kann (Tabelle 7.1, S. 60). Die schmale, flache Uferzone geht in steile Abhänge über, die bis in etwa 30 m Tiefe reichen. Die maximale Wassertiefe beträgt 48,7 m.

Der Arendsee zählt zum dimikten Gewässertypus, dem in Mitteleuropa vorherrschenden Typ. Zweimal im Jahr erfolgt eine Durchmischung des gesamten Wasserkörpers. Sie wird im Frühjahr durch die Erwärmung der oberen Wasserschichten bzw. im Herbst durch deren Abkühlung ausgelöst. Während der Vollzirkulationen besitzt das Wasser eine Temperatur von 4 °C. Die Phasen dazwischen werden als Stagnation bezeichnet. Die Sommerstagnation ist durch die Ausbildung von drei Schichtkörpern geprägt. Das Epilimnion ist die 15–20 °C warme obere Schicht. Ihre Mächtigkeit ist abhängig von der Windexposition und der Größe eines Sees. Im allgemeinen erreicht sie bis zu 10 m. Darunter befindet sich das Metalimnion, das auch als Sprungschicht bezeichnet wird, da hier die Temperatur sprunghaft absinkt. Im Arendsee liegt diese zwischen 7,5 und 15 m (SCHARF et al., 1995). Die unterste Schicht stellt das Hypolimnion dar. Die Temperatur beträgt hier 4 °C, kann jedoch je nach Mächtigkeit etwas wärmer sein (KALBE, 1997). Der Arendsee weist vom späten April bis zum November eine stabile Schichtung in Epi- und Hypolimnion auf (SCHARF, 1998).

Die Sauerstoffsituation beschreiben SCHARF et al. (1995) als gut, da die tropholytische Zone mächtig ist und Nährstoffe durch Calcitausfällung aus der Wassersäule entfernt werden. Erst am Ende der Sommerstagnation ist der Sauerstoff wenige Meter über Grund aufgezehrt. Faulschlamm ist ab 16 m Tiefe anzutreffen. Während der Stagnationsphase im Winter kann der See durch eine Eisschicht abgedeckt sein, so daß eine Zirkulation, ausgelöst durch Winde, nicht möglich ist. Die thermische Schichtung hat einen entscheidenden Einfluß auf Stoffumsetzungen und die Verfügbarkeit von Nährstoffen, da ein Austausch fast unterbrochen ist (KALBE, 1997).

Der Arendsee befindet sich über einem Salzstock in einer Subrosionssenke, die durch Salzauslaugung entstanden ist. Der Haupteinbruch der Landoberfläche fand im Jahr 822 statt und soll durch ein Erdbeben in Norddeutschland im Jahr 815, das die südliche Steilwand zerstörte, und durch starke Regenfälle im Jahr des Einsturzes ausgelöst worden sein. Im Jahr 1685 ereignete sich ein zweiter, kleinerer Einbruch, bei dem auch eine Mühle im See versank (Abb. 7.1, S. 60). Bereits vor dem Haupteinbruch soll ein kleinerer See an dieser Stelle existiert haben.

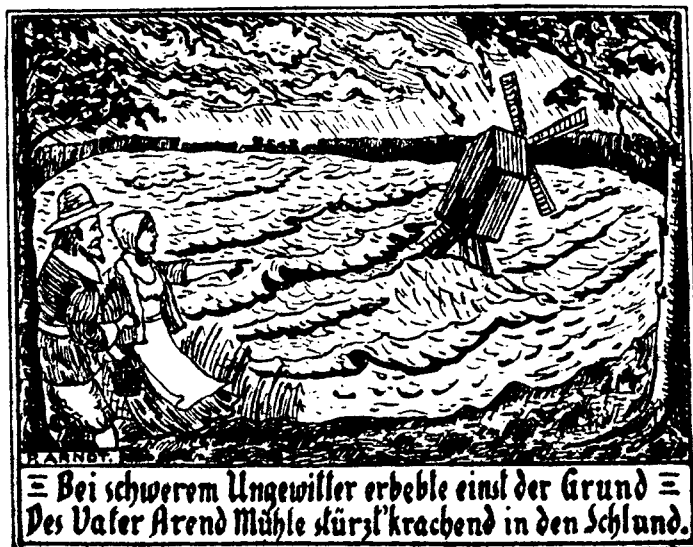


Abbildung 7.1: Historische Darstellung des Einbruchs des Arendsees im Jahr 1685 (KÖNIG, 1930)

Die Entstehungsgeschichte bedingt die schmalen Uferbereiche, die steilen Seehänge und den unebenen Seeboden (Abb. 7.2, S. 62; SCHARF, 1998).

Im nördlichen Teil des Arendsees bei der Ortschaft Zießau befinden sich Mergelbänke als Relikte des fossilen Wendischen Sees. Als Mindestalter können 4 000 a angegeben werden (SCHARF, 1998).

Zwei Tiefbohrungen wurden 1984 in den Untergrund des Arendsees abgeteuft. Danach stehen unterhalb des Seegrundes 50 m mächtige Tertiär-Sedimente an, die von ca. 90 m Caprock unterlagert werden. Am Südufer des Arendsees wurden 65 m vergipster Anhydrit und 31 m Einsturzbreccien (scharfkantige Anhydrit-Bruchstücke in einer tonigen Matrix) erbohrt. Der Anhydrit wird dem Hauptanhydrit der Leine-Folge zugeordnet. Der Habitus des Steinsalzes (Leine-, Aller-, Ohre-Folge) unterhalb des Hutgesteins weist auf Lösungsprozesse und Rekristallisation hin (THORMEIER, 1993).

Der Arendsee wird aus ober- und unterirdischen Quellen gespeist. Grundwasser fließt aus südlicher Richtung zu. Dabei handelt es sich um pleistozänes und wahrscheinlich auch tertiäres Grundwasser. Der unterirdische Abfluß erfolgt in nördlicher bis nordwestlicher Richtung. Die drei oberirdischen Zuflüsse (Fauler-See-Graben, Werftgraben, Drainage) erreichen eine Menge

Tabelle 7.1: Hydrographie des Arendsees (RÖNICKE, 1993)

Die Daten beziehen sich auf einen Pegelstand von 64 cm.

Fläche	5,138 km <sup>2</sup>
Tiefe	max. 48,7 m
	Ø 28,6 m
Einzugsgebiet	29,8 km <sup>2</sup>
Volumen	1,469 Mio m <sup>3</sup>
mittlere Verweilzeit (1974–1986)	114 a
Wasseraustausch pro a (1974–1986)	0,88 %

von 2,1 M m<sup>3</sup>/a (THORMEIER, 1993).

Noch im 19. Jahrhundert besaß der Arendsee eine hohe Wasserqualität (KÖNIG, 1930, „Auge der Altmark“). HALBFASS (1896) beschrieb oligotrophe Merkmale (zit. in SCHARF, 1998). Bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts konnten oligotrophe Merkmale ermittelt werden (WILHELMY & SCHARF, 1996). Zoologische und paläolimnologische Studien weisen für den Beginn der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts mesotrophe Zustände nach (KLAPPER, 1992; SCHARF, 1998; SCHARF et al., 1995).

Durch die jahrzehntelange Einleitung kommunaler Abwässer eutrophierte der See in den 50er Jahren (STÜBEN et al., 1998). Dramatische Veränderungen der Fauna erkannte SCHARF (1998) anhand der Ostrakoden für die Periode von 1960–1972. Der hohe Nährstoffgehalt, insbesondere von Phosphat, führte zu einem massiven Algenwachstum, verbunden mit einer starken Eintrübung des Wassers durch eine Blaualgenblüte (Cyanobakterien). Bis 1970 wurden weiterhin kommunale und industrielle Abwässer<sup>(a)</sup> der Stadt Arendsee eingeleitet. Erst 1971<sup>(b)</sup> erfolgte die Inbetriebnahme einer Kläranlage. In den Sommermonaten wurde das mechanisch geklärte Abwasser in der Landwirtschaft verbraucht, im Winter erfolgte die Ableitung aus dem Einzugsgebiet des Arendsees (KLAPPER, 1992). In Tiefen über 45 m wurden 1971 und 1972 Schwefelwasserstoff sowie die Rücklösung von Phosphor aus dem Sediment festgestellt (KLAPPER, 1992).

Die künstliche Drainage des benachbarten Faulen Sees in den Arendsee von 1960–1970 verschlechterte zusätzlich die Wasserqualität durch den hohen Nährstoffgehalt des Wassers sowie durch den erhöhten Sedimenttransport. Durch die Drainage des Faulen Sees vergrößerte sich zudem das Einzugsgebiet des Arendsees. Die intensive landwirtschaftliche Nutzung der ehemaligen Seefläche sorgt auch weiterhin für einen erhöhten Nährstoffeintrag. Seit 1960 wurde die Landwirtschaft im gesamten Einzugsgebiet sowie die Fischereiwirtschaft (Fischhaltung) intensiviert (SCHARF, 1998). Weitere Phosphorquellen stellen die überwinterten Gänse sowie Freizeitaktivitäten dar.

Erste Maßnahmen gegen die weitere Eutrophierung wurden zwischen 1960 und 1970 mit dem Bau eines Abwasserkanals für die Stadt Arendsee begonnen. Mit der Errichtung einer Tiefenwasserableitung<sup>(c)</sup> 1976 verdreifachte sich der Nährstoffexport über den natürlichen Ablauf des Sees. Der Phosphatgehalt nahm um 26 % in der Zeit von 1977 auf 1984 ab. Weiterhin verschob sich der Eintritt O<sub>2</sub>-armer Bedingungen in Richtung Ende der Sommerstagnation (KLAPPER, 1992). Eine entsprechende Verbesserung der Wassergüte konnte aufgrund des geringen Wasseraustausches – die Retentionszeit beträgt 114 a – jedoch nicht erreicht werden. Nach starken Regenfällen läuft das Abwasserrückhaltebecken über, so daß auch heute noch belastete Abwässer in den Arendsee eingeleitet werden. In jüngster Zeit (1995) wurde versucht, Phosphat als entscheidenden Faktor für den Eutrophierungsgrad aus dem Wasser zu entfernen und im Sediment zu binden. Zu diesem Zweck wurde Seekreide aus dem Nordufer des Arendsees großflächig über den tiefen Bereichen des Sees ausgebracht, so daß Phosphat aus der Wassersäule entfernt wurde und das phosphatreiche Sediment mit einer Kalkschicht abgedeckt wurde (SCHARF, 1998).

Die Sedimente des Arendsees erscheinen aufgrund der jüngeren Entwicklung und der damit

---

<sup>(a)</sup>Molkerei, Schnapsbrennerei; Entenmast bis Anfang der 70er Jahre

<sup>(b)</sup>Nach KLAPPER (1992) geschah dies 1967.

<sup>(c)</sup>drei flexible Plastikrohre, Ø 500 mm, je 300 m lang; Wasserableitung aus 49 m Tiefe; Abfluß unter Wasserspiegel, keine Pumpen notwendig (KLAPPER, 1992)

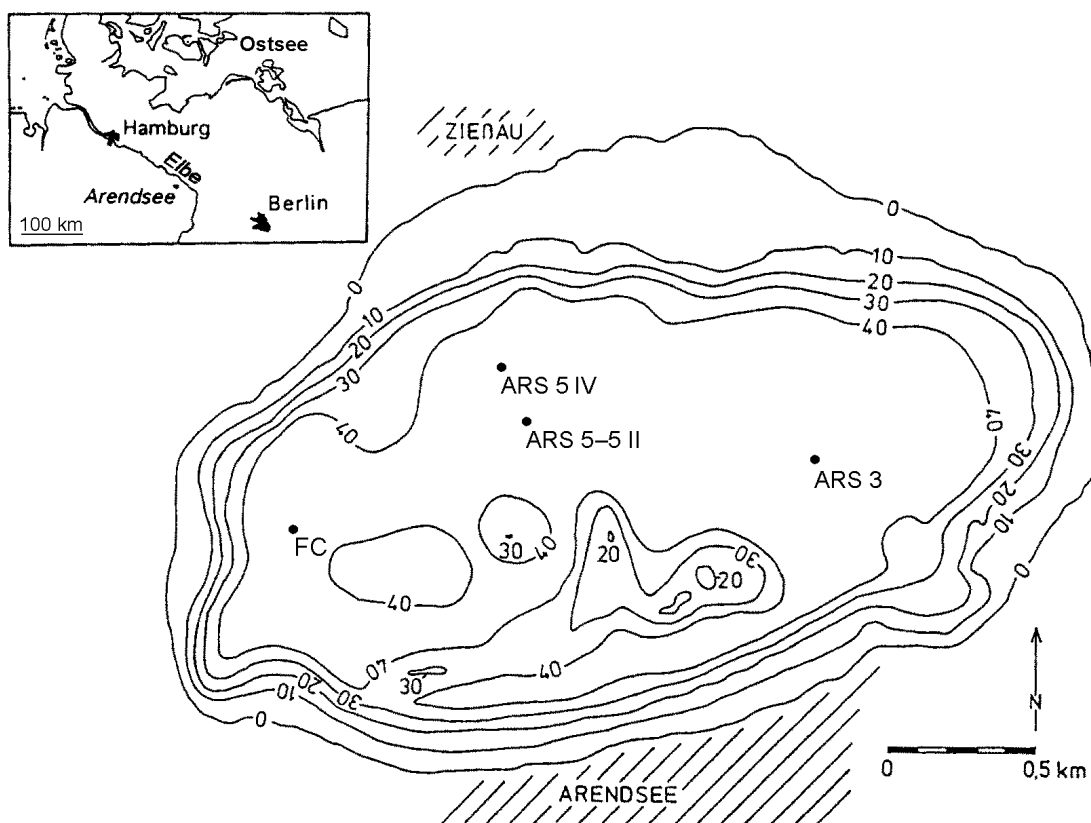


Abbildung 7.2: Tiefenkarte des Arendsees und Lage der Bohrlokalitäten (ARS 3, ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV = diese Arbeit; FC = Probenlokalität von FINDLAY et al. (1998) und SCHARF (1998); verändert nach SCHARF, 1998)

recht guten Alterszuordnung der Sedimente als gut geeignet für die Schwefelspeziation.

## 7.2 Probennahme

Die ersten geochemischen Untersuchungen erfolgten an Sedimenten, die im Frühjahr 1999 durch Kernbohrungen mittels eines Mondsee-<sup>(d)</sup> und eines Russian-Corers entnommen wurden an den Punkten ARS 3, ARS 5 und ARS 5 II (Abb. 7.2; Tabelle B.1–B.3, S. 156–158). Eine weitere Beprobung des Arendsees fand im September 1999 statt und wurde durch das UFZ Magdeburg, Sektion Gewässerforschung, durchgeführt (ARS 5 IV).

Die Bohrkern wurden zunächst bis zur weiteren Verarbeitung in dicht verschlossenen Plexiglasröhren, den sogenannten Inlinern der Bohrgeräte, kühl (4 °C) und dunkel gelagert. Für die Probenteilung stand im UFZ Magdeburg ein spezieller Handschuhkasten zur Verfügung, in den die Kerne ARS 5 und ARS 5 IV durch eine Öffnung im Boden senkrecht stehend zugeführt werden können. Bei den langen Bohrkernen ARS 3 und ARS 5 II mußte dies allerdings horizontal liegend durch eine seitliche Öffnung des Handschuhkastens geschehen. Der Handschuhkasten wurde während der Bearbeitung durch einen konstanten Argonstrom sauerstofffrei gehalten.

<sup>(d)</sup>Kolbenlot nach Niederreiter

Mit Hilfe einer Schubvorrichtung konnte der Sedimentkern in gleichmäßige Abschnitte unterteilt werden. Parallel zur Probenteilung wurden die makroskopischen Merkmale der Segmente aufgenommen (S. 156–158). Das Probenmaterial wurde unter Ar-Atmosphäre entnommen und die Einzelproben in 50-ml-PE-Gefäße gefüllt. Die PE-Behälter wurden zu mehreren in 1-l-Gläser gegeben, die wiederum mit Argon gespült waren und luftdicht mit Silikon versiegelt wurden. Die Gläser wurden schließlich bei 4 °C im Dunkeln aufbewahrt.

Die verschiedenen, an Lokalität ARS 5 genommenen Bohrkern zeigen untereinander einen parallelen Verlauf der jeweiligen Schwefelgesamtgehalte zur Teufe (Abb. 7.5, S. 69). Entsprechendes gilt auch für andere Parameter, z. B.  $C_{org}$  und Phosphor. Daraus kann geschlossen werden, daß die Sedimente während der Bohrung und der anschließenden Probenteilung sehr gleichmäßig – wenn überhaupt in entscheidendem Maß – kompaktiert wurden. Auch der Einsatz von zwei verschiedenen Bohrertypen (Russian, Mondsee) verursachte keine signifikanten Verschiebungen.

## 7.3 Allgemeine Eigenschaften der Sedimente

### 7.3.1 Alter und Sedimentationsrate

SCHARF (1998) nahm 1996 an einem Bohrkern aus dem tiefsten Bereich im Westen des Arendsees eine Altersbestimmung mittels Auszählen von Warven vor. Ein weiterer Kern aus diesem Areal wurde von FINDLAY et al. (1998) mit Hilfe von  $^{137}\text{Cs}$  sowie  $^{210}\text{Pb}$  datiert. Diese Beprobung fand im September 1993 statt, also vor den jüngsten Maßnahmen zur Seenrestaurierung. Aus dem zeitlichen Unterschied ergibt sich für das Untersuchungsgebiet lediglich eine Verschiebung der Teufenangaben für die Jahreszuordnung. Die zeitliche Einordnung der jüngeren Schichten stimmt im Wesentlichen überein.

Warven treten nach SCHARF (1998) erst ab 1957 (19 cm) auf. Das Jahr 1960 entspricht 18 cm Teufe. Zu dieser Zeit eutrophierte der See und hat sich bis heute nicht regeneriert.

Während die radiometrische Datierung in den jüngeren Schichten mit der Warvenzählung übereinstimmt, ergeben sich in den Angaben um 15 cm Teufe größere Unterschiede. Die Radiometrie ergibt im Vergleich zu den Warven ein höheres Alter. FINDLAY et al. (1998) ordnet das Jahr 1947 in einer Teufe von 15 cm ein, die laut SCHARF (1998) 1968 entspricht. Die Diskrepanz ist sehr wahrscheinlich auf die erhöhte Anlieferung von Sediment durch die Drainage des Faulen Sees verursacht. Insbesondere die Jahre 1970 bis 1972, also die finale Phase dieser Einleitung, zeichnen sich durch mächtige Warven aus. Die Sedimentation älteren Sediments verfälschte folglich das radiometrische Alter der Sedimente.

Die vorletzte Jahrhundertwende (= 1900) liegt nach der  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung von FINDLAY et al. (1998) in 22,5 cm Teufe, während das Jahr 1800 etwa der 45-cm-Marke zugeordnet wurde. Diese Angaben beruhen auf der berechneten Sedimentationsrate.

Eine vom UFZ Magdeburg geplante, genaue radiometrische Datierung der Sedimentkerne ARS 3, ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV fand nicht statt. Nach RÖHRIG (2000) entspricht in Profil ARS 5 der Abschnitt 20–25 cm etwa der vorletzten Jahrhundertwende (= 1900). Dieser Zeitabschnitt liegt aber wahrscheinlich tiefer, da die geochemische Untersuchung der Sedimente zeigt, daß ein Anstieg verschiedener umweltrelevanter Elemente, z. B. Blei, bereits in 45 cm Teufe beginnt. Im folgenden wird versucht, zumindest eine grobe, zeitliche Einordnung der gewonnenen Kerne mit Hilfe der Arbeiten von FINDLAY et al. (1998) und SCHARF (1998) vorzunehmen. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß eine gewisse Distanz zwischen den Probenlokalitäten liegt (Abb. 7.2, S. 62).

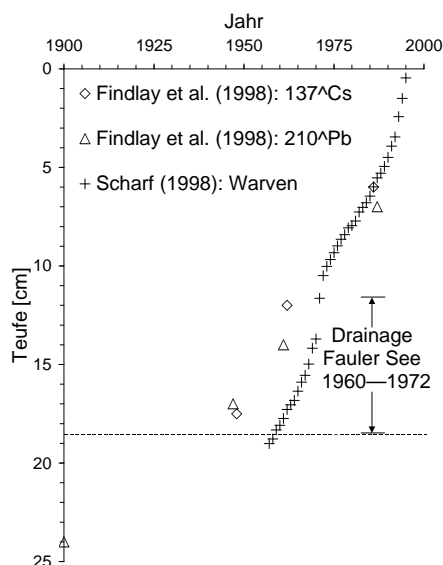


Abbildung 7.3: Datierung der Sedimente des Arendsees nach FINDLAY et al. (1998) und SCHARF (1998); - - - untere Begrenzung des Auftretens von Warven in ARS 5 und ARS 5 II

Bei der Probenteilung der Kerne wurde das Auftreten von Warven bzw. Seekreide festgehalten, soweit dies aufgrund der eingeschränkten Möglichkeiten im Handschuhkasten und dem teilweise sehr flüssigen Zustand der Sedimente zu erkennen war. In ARS 3 wurden keine Warven gefunden. In ARS 5 findet sich Seekreide zwischen 0 und 20 cm Tiefe. Warven wurden in ARS 5 II erst in 10–12,5 cm beschrieben. In ARS 5 IV wurden in 20 cm Tiefe Warven und weiter oben Seekreide erkannt.

An den untersuchten Kernen ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV treten ab einer Tiefe von ca. 20 cm zumeist die höchsten Elementgehalte auf. Unterschiede der Sedimentationsrate zwischen den Probenlokalitäten von ARS 5 sind aufgrund der geringen Entfernung und der großen Wassertiefe eher unwahrscheinlich, wie z. B. ein Vergleich des  $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$ -Verhältnisses zeigt (Abb. 7.6, S. 70). Trotz unterschiedlicher Sedimentzusammensetzung und abweichender Elementgehalte verläuft dieser Quotient in allen Profilen sehr ähnlich. Aufgrund der Probenbeschreibung und der Elementgehalte ist es also möglich, die Datierung von SCHARF (1998) für die warvenführenden Abschnitte des Kerns zu übernehmen.

Die Sedimentationsrate veränderte sich während der letzten 35 Jahre ständig, wie aus den Abständen zwischen den Warven ermittelt werden kann. Die höchste Materialzufuhr erfolgte in den Jahren 1970–1972 infolge der Drainage des Faulen Sees (1970–1975: 8,7 mm/a). Die gemittelte Sedimentationsrate für den Zeitraum von 1960–1995 liegt bei 5 mm/a.

### 7.3.2 Korngrößenverteilung und Feuchtigkeitsgehalt

Die Probenpunkte ARS 3 und ARS 5 unterscheiden sich zunächst aufgrund der Korngrößenverteilung und des Feuchtigkeitsgehaltes der Sedimente. Die deutlich geringeren Wassergehalte in ARS 3 sind wohl vor allem darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Porenwassers vor der Probenteilung abgelaufen war.

Der Wassergehalt in den Sedimenten von ARS 5 beträgt maximal 92,3 %, in ARS 3 85,8 % und nimmt bedingt durch die Setzung des Sediments mit zunehmender Tiefe allmählich ab.

Insbesondere in Kern ARS 5 II zeigt sich eine konstante Verringerung der Feuchte zwischen 20 und 70 cm Teufe. Die darunterliegenden Schichten werden nur noch von ARS 3 erfaßt. Hier beträgt der Wassergehalt relativ konstant 80 %.

Bei der Kernteilung wurde bereits der sandigere Charakter von ARS 3 deutlich (Tabelle B.1, S. 156). Auch die Korngrößenanalyse belegt, daß ARS 3 im oberen Bereich (2–4 cm) viel Sand und Schluff, aber wenig Ton enthält (S:U:T = 53:39:8). In den unteren Segmenten (60–80 cm) sind die drei Fraktionen relativ gleichmäßig vertreten (30:41:29).

Die Bohrkern von ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV sind insgesamt schluffbetont (U: 41–73 %). Innerhalb der jüngeren Schichten (0–25 cm) bleiben die Korngrößenverhältnisse relativ stabil (ARS 5: 9:66:25; ARS 5 II: 20:55:24; ARS 5 IV: 7:67:26). Die tieferen Ablagerungen besitzen demgegenüber einen höheren Anteil der Sand- und einen geringeren Anteil der Tonfraktion (ARS 5: 38:51:11; ARS 5 II: 33:57:10). Die Proben der verschiedenen Bohrungen von ARS 5 weisen also eine ähnliche Zusammensetzung auf. Die Veränderungen der Korngrößenverteilung im Laufe der Sedimentation an Lokalität ARS 5 lassen sich auf einen höheren Eintrag organischer Substanz in den oberen Schichten (> 30 cm) zurückführen. Das organische Material setzt sich vor allem aus feinen, sedimentierten Algen zusammen, die so den Anteil der Feinfraktion erhöhen.

### 7.3.3 Acidität

Der pH liegt in allen Profilen relativ stabil im neutralen bis schwach sauren Bereich (pH 6,3–7,1). In ARS 5 II werden die Sedimente erst ab 70 cm Teufe saurer (Abb. 7.4, S. 66). Das Profil ARS 3 weist sogar eine Stabilität des pH bis in 125 cm Teufe auf. Erst darunter wird das Milieu allmählich saurer. In 145 cm Teufe wurde ein pH-Wert von 5,5 gemessen. Dieser ist im Vergleich zu den übrigen Proben auffallend niedrig. Sehr wahrscheinlich beruht dieses Ergebnis auf einem Meßfehler, da sowohl die hangenden als auch die liegenden Proben wieder im Bereich des Mittelwertes liegen.

Die Lokalität, die Teufenlage und die Korngrößenzusammensetzung haben insgesamt gesehen keinen Einfluß auf den pH. Vielmehr wirkt der hohe Karbonatgehalt neutralisierend auf die Sedimente des Arendsees (Kap. 7.3.4).

### 7.3.4 Karbonatgehalt

Der Karbonatgehalt in den Sedimenten des Arendsees verläuft in den ältesten Ablagerungen lange stabil und auf niedrigem Niveau (Abb. 7.4). In ARS 5 ergibt sich für den Abschnitt 30–105 cm ein durchschnittlicher Gehalt von 2,7 %  $C_{\text{carb}}$ . Erst ab 20–30 cm steigt die Konzentration stetig an und erreicht in den jüngsten Schichten der Lokalität ARS 5 67–76 %. Der Anstieg ist sogar makroskopisch zu erkennen, da in den oberflächennahen Sedimenten bis in 20 cm Teufe Warven auftreten, die aus Seekreide bestehen (Tabelle B.2–B.4, S. 157–159). Seekreide bildet sich im Arendsee in den Monaten Juni und Juli infolge des massenhaften Algenwachstums (SCHARF, 1998), das durch die sehr hohe Nährstoffzufuhr ausgelöst wird. Algenblüten bewirken durch ihre Assimilation eine massive Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. Der Entzug von  $\text{CO}_2$  führt zu einer  $\text{CaCO}_3$ -Übersättigung, so daß schließlich Calcit in Form von Einkristallen oder Aggregaten ausfällt (MÜLLER, 1997). In Kern ARS 3 bleibt der Kalkgehalt über das gesamte Profil niedrig. Ein Maximum von allerdings nur 12 %  $C_{\text{carb}}$  wird bereits in 85 cm Teufe erreicht. Der Einfluß des Nährstoffgehaltes auf die biogen induzierte Kalkausfällung wird durch die Korrelation von Phosphor zu  $C_{\text{carb}}$  (ARS 3<sub>0–50cm</sub>:  $r = 0,68$ ),  $C_{\text{org}}$  zu Calci-

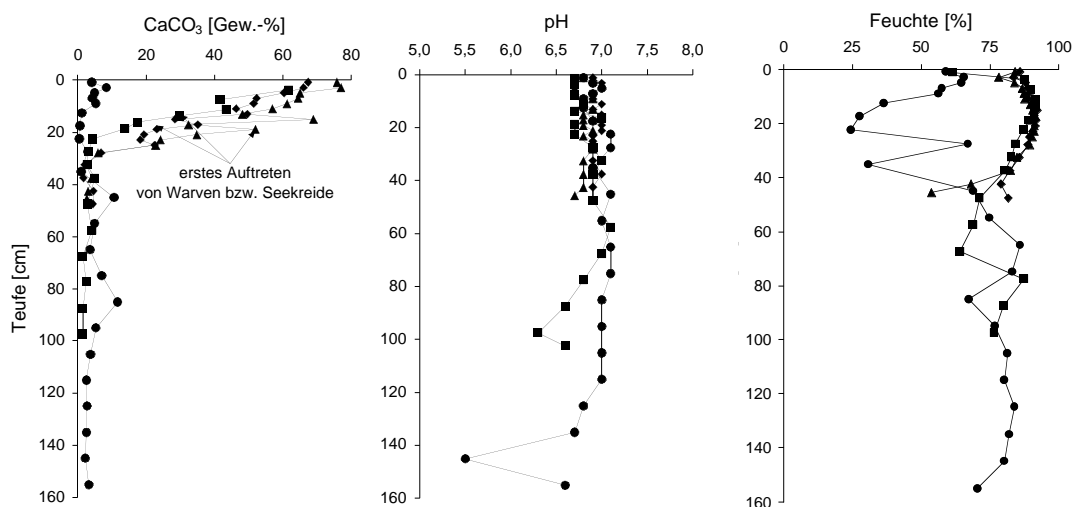


Abbildung 7.4: Kalkgehalt (basierend auf Ca), pH und Feuchte in den Sedimenten des Arendsees (Legende: ● ARS 3, ◆ ARS 5, ■ ARS 5 II, ▲ ARS 5 IV)

umkarbonat (ARS 5 II<sub>0–50cm</sub>:  $r=0,90$ ) sowie durch Phosphor zu  $C_{org}$  (ARS 5<sub>0–50cm</sub>:  $r=0,93$ ) bestätigt.

Kalk bewirkt eine Verdünnung der Konzentrationen anderer Elemente im Sediment, daher werden nachfolgend die Elemente in bezug auf den Gehalt an Calciumkarbonat korrigiert (Kap. A.4.1, S. 146). Durch diese Maßnahme werden Scheinkorrelationen verhindert, die allein durch den Verlauf des Karbonatgehaltes bzw. durch die resultierende Verdünnung verursacht würden. Die folgenden Angaben zu Elementkonzentrationen beziehen sich daher auf Karbonatkorrigierte Werte, sofern dies nicht anders vermerkt ist.

Dies gilt auch für die Auswirkungen durch hohe Gehalte an organischer Substanz. Insbesondere in den Profilen von Lok. ARS 5 steigt die Konzentration an organischem Kohlenstoff zur Oberfläche hin stark an, so daß entsprechend der Kalkkorrektur die Elementgehalte auch in bezug auf den Gehalt an organischer Substanz korrigiert wurden (Kap. A.4.2, S. 147).

### 7.3.5 Organischer Kohlenstoffgehalt

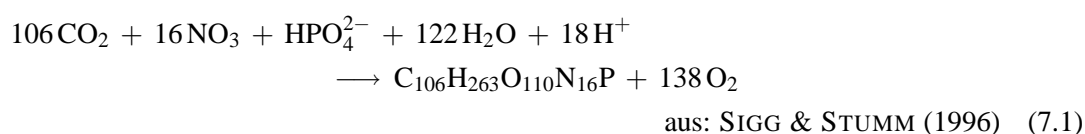
Der Gehalt an organischer Substanz bzw. an organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) in den Sedimenten des Arendsees unterlag im Laufe der Zeit größeren Schwankungen. Dabei unterscheidet sich die Entwicklung des  $C_{org}$ -Gehaltes in den jüngeren Ablagerungen oberhalb von etwa 50 cm an den Lokalisationen ARS 3 und ARS 5 deutlich voneinander (Abb. 7.5, S. 69). Die beiden Lokalisationen unterscheiden sich vor allem in der Höhe des  $C_{org}$ -Anteils oberhalb des 50-cm-Niveaus. Während ARS 3 durch geringere Mengen gekennzeichnet ist ( $\bar{\varnothing}$  2,9 %  $C_{org}$ ), weisen die übrigen Profile sehr hohe Werte auf ( $\bar{\varnothing}$  13,4–18,0 %  $C_{org}$ ).

Die abweichende Entwicklung der Sedimente beruht wahrscheinlich auf dem geringeren Anteil der Feinsubstanz in den Sedimenten von ARS 3. Vor allem sedimentierte Algen und Mikroorganismen sowie ungeklärte Abwässer liefern  $C_{org}$  an, so daß er mit höherem Anteil der Feinfraktion ansteigt. Die Zusammensetzung der organischen Substanz scheint aber über den gesamten See identisch zu sein, wie das Verhältnis zwischen  $C_{org}$  und  $S_{tot}$  durch die gleichmäßige Veränderung über die Zeit zeigt (Abb. 7.6, S. 70; Kap. 7.4.1, S. 72). Darüber hinaus



können unterschiedliche Bedingungen beim Abbau der organischen Materie, z. B. eine schnellere Mineralisation durch einen höheren Sauerstoffgehalt, Differenzen verstärken. Unterhalb des 50-cm-Niveaus – also in vorindustrieller Zeit – liegen die Mittelwerte näher beieinander: ARS 3: 14,5 % C<sub>org</sub>, ARS 5 II: 9,1 % C<sub>org</sub>.

Wie aus Abbildung 7.5 (S. 69) ersichtlich ist, steigt der C<sub>org</sub>-Gehalt in ARS 5 zur Oberfläche stark an. Der Anstieg läßt sich auf die zunehmende Trophierung des Arendsees insbesondere mit Phosphor zurückführen (Rkt. 7.1). Phosphor ist der sowohl kontrollierende als auch limitierende Faktor für die Primärproduktion bzw. die Menge der organischen Substanz in Form von Algen.



Alle übrigen für den Pflanzenwuchs essentiellen Nährstoffe, z. B. N, C, Fe und SiO<sub>2</sub>, sind in der Regel im Süßwasser im Überfluß vorhanden und wirken damit nicht begrenzend auf die biologische Produktion (MÜLLER, 1997). Die graphische Korrelation verdeutlicht den Zusammenhang zwischen beiden Variablen (Abb. 7.6, S. 70). Die Unstimmigkeiten für den Kern ARS 5 IV werden sehr wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Proben mittels Flußsäure aufgeschlossen wurden, während bei den anderen Kernen Königswasser eingesetzt worden ist.

Die hohen C<sub>org</sub>-Gehalte im unteren Abschnitt von ARS 3 und ARS 5 II müssen hingegen auf natürliche Phänomene erhöhter organischer Produktion zurückgeführt werden. Sie sind zu alt, um durch anthropogene Störungen des Phosphorhaushaltes wie z. B. Waschmittel, ausgelöst worden zu sein. Dennoch korrelieren auch diese Werte mit der Phosphorkonzentration in den Sedimenten.

### 7.3.6 Phosphorgehalt

Die Phosphorkonzentration in den Sedimenten unterscheidet sich deutlich zwischen den Lokalitäten ARS 3 und ARS 5. Das Profil ARS 3 weist über den gesamten beobachteten Abschnitt relativ niedrige Konzentrationen mit geringen Schwankungen auf (Ø 668 ppm P), während in den Kernen von Lok. ARS 5 ein starker Anstieg ab ca. 30 cm stattfindet. In den tieferen Lagen werden allgemein 1 500 ppm P nicht überschritten (Ausnahme: #7798, 75–80 cm: 3 110 ppm P). Die jüngsten Sedimentschichten enthalten dagegen deutlich höhere Konzentrationen (Ø 0–20 cm: ARS 5: 3 297 ppm; ARS 5 II: 3 131 ppm; ARS 5 IV: 4 037 ppm). Die Diskrepanz zwischen den Phosphorergebnissen von ARS 5 und ARS 5 II gegenüber ARS 5 IV wird vermutlich durch die abweichenden Aufschlußmethoden hervorgerufen. Die Proben aus Kern ARS 5 IV wurden abweichend von den anderen mit Flußsäure total aufgeschlossen. Sonst wurde Königswasser verwendet. Beispielsweise erreicht eine mit Flußsäure aufgeschlossene Probe aus ARS 5 IV in 10–12 cm Teufe 7 611 ppm P (# 8194). Der Königswasseraufschluß einer Probe aus dem gleichen Niveau in Kern ARS 5 lieferte dagegen nur 3 097 ppm P (# 7749).

Die starke Anreicherung von Phosphor in den Sedimenten des Arendsees ergibt sich aus einem Vergleich mit anderen Gewässern. Im Bodensee erreicht die Phosphorkonzentration in den jüngsten Ablagerungen 1 700 ppm. In älteren Ablagerungen (> 20 cm) lag dieser Wert noch bei 600 ppm P (MÜLLER, 1997). In Sedimenten von drei nordamerikanischen Seen variiert

der Phosphorgehalt zwischen 281 und 817 ppm in Abhängigkeit von der Nutzung der Gewässer, wobei die niedrigen Werte in einem See mit Trinkwassernutzung und die hohen Werte in Seen mit einer starker Freizeit- oder agrikulturellen Aktivität gemessen wurden (WAKEFIELD & ANDERSON, 2001). Phosphor stellt also ein Indiz für den anthropogenen Einfluß auf den Nährstoffhaushalt von Gewässern dar.

Die deutliche Zunahme des Phosphorgehaltes in den oberen Sedimenten des Arendsees beginnt bei ca. 25 cm. Dieses Niveau entspricht etwa dem Beginn der 50er Jahre. Der Anstieg spiegelt in diesem Gebiet die Intensivierung der Landwirtschaft wider, da Phosphor signifikant mit einer vermehrten landwirtschaftlichen Nutzung der Umgebung zunimmt (MÜLLER et al., 1998). Die Böden wurden zur Ertragssteigerung verstärkt gedüngt. Durch ihre Bearbeitung kommt es zu einem erhöhten Oberflächenabfluß und einer stärkeren Erosion, so daß Dünger in gelöster und in partikulärer Form eingetragen wird. Ein weiterer, wenn auch weniger bedeutender Transportweg von Phosphor in Gewässer stellt die Winderosion von gedüngtem Ackerboden und dem Eintrag solcher Partikel dar.

Eine weitere Phosphorquelle sind die kommunalen und industriellen Abwässer der Stadt Arendsee, die bis 1970 ungeklärt eingeleitet wurden. Sie enthalten Phosphor aus Wasch- und Reinigungsmitteln sowie aus menschlichen Exkrementen (MÜLLER, 1997). Hierbei sei angemerkt, daß alleine Kläranlagen mit einer chemischen Reinigungsstufe in der Lage sind, den größten Teil des Phosphors aus dem Abwasser zu entfernen (80–95 %). Eine biologisch-mechanische Klärung hält nur 20–30 % des Phosphors zurück.

Zwischen den Jahren 1960 und 1970 wurde der benachbarte Faule See drainiert, um die landwirtschaftliche Nutzfläche in der Region zu vergrößern. Durch diese Maßnahme umfaßt das Einzugsgebiet des Arendsees ein weiteres intensiv genutztes Areal, so daß der Eintrag von Nähr- und Schadstoffen anstieg. Erodiertes Bodenmaterial und oberflächlich abfließendes Niederschlagswasser bedeuten einen zusätzlichen Phosphoreintrag von  $0,1\text{--}2 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ . Als weitere Phosphorquellen werden Freizeitaktivitäten, z. B. Schwimmen, überwinternde Gänse, Fischzucht und atmosphärische Deposition diskutiert (RÖNICKE, 1993). Insgesamt resultiert ein Phosphoreintrag von 800 kg pro Jahr (RÖNICKE, 1993).

Der Arendsee besitzt eine geringe Wasseraustauschrate (0,88 % pro Jahr), so daß der Phosphorgehalt durch natürlichen Wasserdurchsatz nur sehr langsam abnehmen kann. Die 1976 in Betrieb genommene Tiefenwasserableitung verdreifachte zwar den jährlichen Export von Phosphor, doch wurde eine schnelle Verbesserung der Wassergüte durch diese Maßnahme nicht erreicht (RÖNICKE, 1993).

Die Bindung in organischer Substanz ist nur vorübergehend, da durch den mikrobiellen Abbau Phosphor aus dem Sediment wieder in die Wassersäule gelangt. Nach CORNWELL & OWENS (1998) ist der Flux aus der mineralischen Bindung von Phosphor bedeutender als aus der Remineralisierung organischer Substanz. Die Festlegung erfolgt vor allem an Eisenoxide, die unter anoxischen Bedingungen reduziert werden, so daß eine Freisetzung von Phosphor erfolgt. Im oxischen Milieu wird Phosphor wieder an Eisenoxide gebunden, so daß hieraus ein saisonales Muster resultiert. Die Festlegung als Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ist nach CORNWELL & OWENS (1998) unwahrscheinlich, da unter reduzierenden Bedingungen Eisen vor allem als Sulfid gebunden wird. Im Zuge der Frühjahrs- und Herstdurchmischung des Sees wird Phosphor wieder aus dem Hypolimnion in die trophogene Zone (Epilimnion) transportiert, so daß infolge dieser Düngung das Algenwachstum erneut stark angeregt wird.

Um diesen Kreislauf zu unterbrechen, wurde 1995 versucht, Phosphor langfristig im Sediment zu binden (HUPFER et al., 1997; RÖNICKE et al., 1997; STÜBEN et al., 1998). Dazu wurden  $57\,000 \text{ m}^3$  Seekreide über Flächen mit einer Wassertiefe von über 30 m aufgespült (RÖNICKE et al., 1998), um vor allem das phosphorreiche Sediment mit einer Kalkschicht

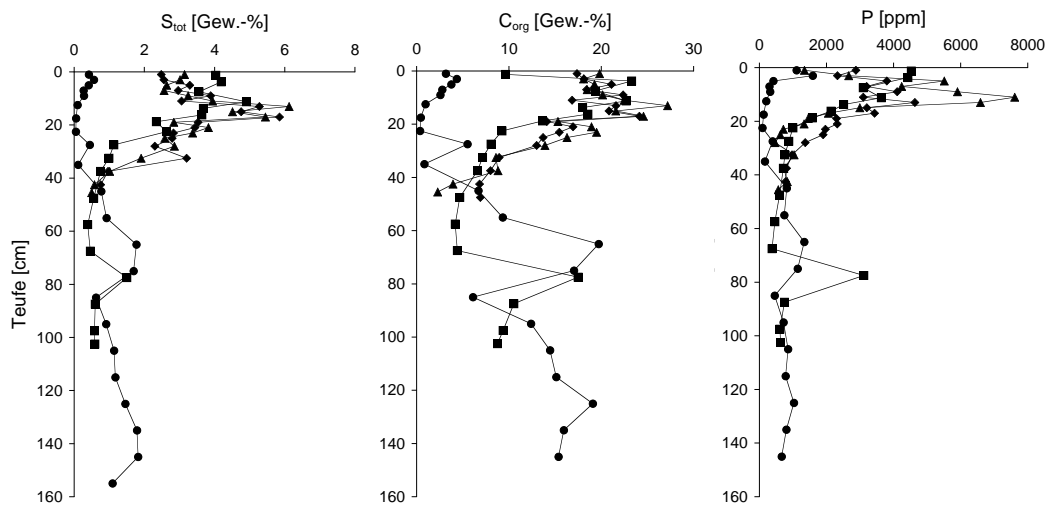


Abbildung 7.5: Gesamtgehalte von Schwefel ( $S_{\text{tot}}$ ), organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) und Phosphor (P) in den Sedimenten des Arendsees (Legende: ● ARS 3, ◆ ARS 5, ■ ARS 5 II, ▲ ARS 5 IV)

abzudecken und somit die Remobilisierung von Phosphor aus dem Sediment zu unterbinden. Zusätzlich sollte eine Adsorption von Phosphat aus der Wassersäule an das Karbonat der Seekreide erreicht werden.

Die Abbildung 7.5 (S. 69) zeigt einen deutlichen Rückgang der Phosphorkonzentration in ca. 4 cm Tiefe an der Lokalität ARS 5. Zeitlich kann diese Abnahme dem Jahr 1995 zugeordnet werden, wenn die Sedimentationsrate von 8 mm/a (1990–1995) aus dem von SCHARF (1998) bearbeiteten Kern abgeleitet wird. Die letzte Restaurierungsmaßnahme hat zumindest in den Sommermonaten von 1995–1997 das Auftreten der Blaualgenblüten verhindert (RÖNIGKE et al., 1998). Dies geschah aber wohl vor allem durch eine Erhöhung des Siliziumgehaltes im See und einer folgenden Diatomeenblüte. Die Phosphatrücklösungsrate lag nach der Seekreideaufspülung ähnlich hoch wie vorher.

### 7.3.7 Redoxbedingungen

Das sedimentäre Environment kann entsprechend BERNER (1981) aufgrund von authigenen Mineralphasen, die für bestimmte Redoxbedingungen charakteristisch sind, eingegrenzt werden (Abb. 3.1, S. 24). Die Beschreibung des Redoxmilieus bezieht sich auf die Frühdiagenese und gilt nicht für den Zeitpunkt der Sedimentation. Die an den Sedimenten des Arendsees vorgenommene Bindungsformanalyse (BFA) nach JAKOB et al. (1990) (Kap. 7.6.2, S. 86) und die Schwefelspeziationsanalyse (Kap. 7.5, S. 73) ermöglichen die Einordnung des Redoxstatus der Sedimente nach dieser Klassifikation.

Der Arendsee weist als dimikter See in Sommer und Winter eine thermische Schichtung auf und unterliegt zweimal im Jahr einer Vollzirkulation des Wasserkörpers. Die Redoxkline verlagert sich während der Schichtungsphasen aufgrund des Verbrauchs von Sauerstoff durch den Abbau organischer Substanz allmählich vom Sediment in den Wasserkörper. Nur zu Zeiten der Holomixis wird die Grenze zwischen oxischem und anoxischem Milieu durch das sauerstoffreichere Wasser des Epilimnions in das Sediment zurückgedrängt. Darüber hinaus folgt aus dem

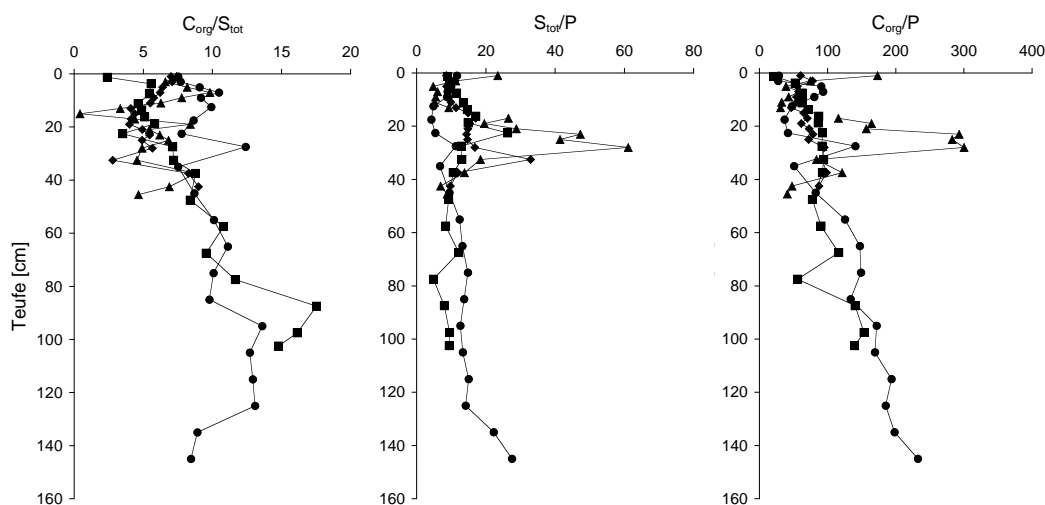


Abbildung 7.6: Verhältnisse zwischen Schwefel ( $S_{\text{tot}}$ ), organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) und Phosphor (P) in den Sedimenten des Arendsees (Legende: ● ARS 3, ◆ ARS 5, ■ ARS 5 II, ▲ ARS 5 IV)

Wechsel zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen ein Kreislauf aus Akkumulation und Remobilisierung von Spurenelementen etc. (GARBE-SCHÖNBERG et al., 1997). Eine Oxidation der Sedimente des Arendsees kann also nur kurzzeitig und nur im oberflächennahen Bereich erfolgen. Es ist also zu erwarten, daß mit zunehmender Sedimenttiefe die Anteile der oxidisch gebundenen Elemente aufgrund länger anhaltender reduzierender Bedingungen geringer werden und vermehrt sulfidische Bindungsformen auftreten.

Die BFA weist für ARS 5 IV einen hohen Anteil an Mangan in der karbonatischen Phase auf, so daß das gesamte Profil dem anoxischen Milieu zugeordnet werden kann. Die hohe  $C_{\text{org}}$ -Konzentration und der Nachweis von Sulfiden schließen post-oxische Bedingungen aus. Mangan wurde auch in der fünften, organisch-sulfidischen Phase der BFA nachgewiesen, möglicherweise liegt es als Alabandit ( $\text{MnS}$ ) vor. Sulfidisch gebundenes Eisen konnte nicht extrahiert werden, wobei dies vermutlich durch einen mangelhaften Aufschluß des Verfahrens verursacht wurde (Kap. 7.6.2, S. 86). Jedoch sind hohe DiS-Konzentrationen in ARS 5 IV vorhanden. Das Vorkommen von Eisensulfiden ist daher sehr wahrscheinlich. Darüber hinaus nimmt der Anteil der Eisenoxide mit der Tiefe ab, so daß auf eine Reduktion des Eisens geschlossen werden kann. Gleichzeitig steigt der Anteil der residualen Phase, die hier sehr wahrscheinlich neben Silikaten auch Pyrit enthält. In Kern ARS 5 konnte in Proben aus 16–35 cm Pyrit röntgenographisch nachgewiesen werden, in 40–45 cm fehlen allerdings entsprechende Hinweise (HOPP, 2001).

Karbonatisch gebundenes Eisen ist in den Sedimenten des Arendsees ein Hinweis auf Siderit und damit unter Berücksichtigung des  $C_{\text{org}}$ -Gehaltes auf ein methanisches Environment. Allerdings nimmt diese Bindungsform in ARS 5 IV mit der Tiefe ab und läuft so nicht entsprechend der Redoxabfolge:  $\text{O}_2$ -Atmung  $\rightarrow$  Nitratreduktion  $\rightarrow$  Sulfatreduktion  $\rightarrow$  Methanproduktion. In ARS 5 II liegt ein entsprechender Anstieg des karbonatischen Anteils zur Tiefe vor (Abb. 7.22, S. 98). Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß in den Sedimenten ein sulfidisches bis methanisches Milieu vorherrscht.

Tabelle 7.2: Schwefelgesamtgehalt in verschiedenen Süßwassersedimenten

Lokalität		Teufe [cm]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	Quelle
South Lake Sediment			7 300	LANDERS et al. (1983)
McFarlane Lake		0–2	36 000	NRIAGU & SOON (1985)
		16–20	2 400	NRIAGU & SOON (1985)
Batchawana Lake		0–2	3 100	NRIAGU & SOON (1985)
		55–60	3 700	NRIAGU & SOON (1985)
Turkey Lake		0–2	1 500	NRIAGU & SOON (1985)
		55–60	1 600	NRIAGU & SOON (1985)
Bodensee		0–1	1 100	MÜLLER (1997)
		6–7	7 200	MÜLLER (1997)
		24–25	2 200	MÜLLER (1997)
Arendsee	ARS 3	0–2	4 193	
	ARS 3	30–40	1 105	
	ARS 5	0–2	24 793	
	ARS 5	35–40	9 656	
	ARS 5 II	0–2,5	40 325	
	ARS 5 II	35–40	7 525	
	ARS 5 IV	0–2	31 450	
	ARS 5 IV	35–40	10 114	

## 7.4 Schwefelgesamtgehalt

Ein erster Vergleich der Schwefelgesamtgehalte in Abbildung 7.5 (S. 69) ergibt wie schon bei  $C_{\text{carb}}$ ,  $C_{\text{org}}$  und Phosphor deutliche Unterschiede zwischen den Lokalitäten ARS 3 und ARS 5.

Die Sedimente von Lokalität ARS 5 sind durch einen starken Anstieg des Schwefelgehaltes oberhalb von 40 cm gekennzeichnet. Das Maximum liegt bei 6,1 % in einer Teufe von 12–14 cm in Kern ARS 5 IV. Hingegen unterliegt die Schwefelkonzentration in ARS 3 nur geringen Schwankungen. Die durchschnittliche Konzentration beträgt hier 0,8 % (0,05–1,8 % S). Diesen relativ niedrigen Wert erreichen die Sedimente von Lokalität ARS 5 in mehr als 40 cm Teufe.

Die Unterschiede werden möglicherweise durch Abweichungen in der Sedimentzusammensetzung verursacht. Das Profil ARS 3 ist sandiger und enthält weniger organische Substanz. Insbesondere die geringere Menge an  $C_{\text{org}}$  bewirkt aufgrund der deutlichen Korrelation zu  $S_{\text{tot}}$  ( $r_{C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}} = 0,97$ ) niedrigere Schwefelgehalte. Die Korrelation zwischen Schwefel und Kohlenstoff trifft vor allem auf niedrige  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen zu wie Abbildung 7.14 (S. 84) zeigt, oberhalb etwa 10 %  $C_{\text{org}}$  ist eine breitere Streuung der Wertepaare zu beobachten.

Der starke Anstieg der Schwefelkonzentration beginnt oberhalb einer Teufe von 40 cm und liegt zeitlich somit in etwa um 1900<sup>(e)</sup>. Anthropogene Ursachen für den Anstieg sind wahrscheinlicher als eine verstärkte geogene Zufuhr von Schwefel, z. B. aus dem Grundwasserzustrom. Verantwortlich für die Zunahme kann die Intensivierung der Landwirtschaft bzw. der Einsatz schwefelhaltiger Düngemittel, die Abwassereinleitung sowie zu einem gewissen Teil die atmosphärische Deposition sein (Kap. 2.1, S. 15).

<sup>(e)</sup>Berechnung: 1960–1999: ca. 21 cm, + 19 cm mit Sedimentationsrate von 3,4 mm/a = 65 a → 1895 (abgeleitet aus SCHARF, 1998)

### 7.4.1 C/S-Verhältnis als Maß zur Beurteilung der Schwefelanreicherung

Im lakustrinen Bereich korreliert Schwefel stets mit organischem Kohlenstoff (URBAN, 1994), so daß durch den Bezug von Schwefel auf  $C_{org}$  eine Vergleichbarkeit der Schwefelkonzentrationen innerhalb des Arendsees selbst bei Abweichungen des silikatischen Anteils möglich ist. In Abbildung 7.6 (S. 70) ist das Verhältnis  $C_{org}/S_{tot}$  zur Teufe dargestellt. Hier weisen nun alle Sedimentkerne eine relativ gleichmäßige Entwicklung der Schwefelgesamtgehalte auf. Der geringere Schwefelgehalt von Lokalität ARS 3 gegenüber ARS 5 ist also lediglich eine Folge eines geringeren organischen bzw. eines höheren silikatischen Anteils im Sediment. Darauf aufbauend können die Sedimente der beiden Lokalitäten parallelisiert werden. Ein Einfluß der verwendeten Bohrertypen kann nicht festgestellt werden. Eine unterschiedliche Kompaktion ist nicht zu erkennen. Trotz unterschiedlicher Sandanteile muß die Sedimentationsrate an den beiden Probenpunkten relativ gleichmäßig sein.

Aus dem Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Schwefel kann auf verschiedene Aspekte der Sedimentation geschlossen werden. So kann unterschieden werden, ob ein Sediment im marinen oder lakustrinen Bereich abgelagert wurde (BERNER et al., 1979, zit. in URBAN, 1994). Marine Sedimente sollen geringere C/S-Werte aufweisen, da Schwefel hier in deutlich höheren Konzentrationen vorkommt (100–1 000fach). Allerdings kommen Überschneidungen der Wertebereiche vor. Diese Zuordnungsmöglichkeit ist natürlich nur bei Gesteinen von Bedeutung, da bei rezenten Sedimenten die Herkunft im allgemeinen bekannt sein dürfte. Bei letzteren dient das C/S-Verhältnis vielmehr zur Beurteilung der Anreicherung von Schwefel durch diagenetische und/oder anthropogene Einflüsse (NRIAGU & SOON, 1985; URBAN, 1994; URBAN et al., 1999).

NRIAGU & SOON (1985) verwenden den Quotienten  $C_{org}/S_{tot}$  zur Einschätzung von anthropogenen Einflüssen auf den Schwefelhaushalt. URBAN et al. (1999) sieht in der Veränderung des Verhältnisses zwischen  $C_{org}$  und  $S_{org}$  die Addition von Schwefel zur sedimentären organischen Substanz. Hierbei stellten die Autoren einen Zusammenhang zum Trophiestatus der Gewässer fest. Aufgrund der starken Veränderung des Schwefelgesamtgehaltes in den jüngeren Sedimenten des Arendsees bietet sich eine Überprüfung dieses Quotienten und seiner Anwendung auf die hier untersuchten Sedimente an.

Im Laufe der Sedimentationsgeschichte des Arendsees unterlag dieses Verhältnis ständigen Veränderungen (Kap. 7.6, S. 70). Das Maximum von 17,5 weisen die tieferen Abschnitte der Profile auf. Nach oben hin erniedrigt sich dieser Wert kontinuierlich infolge einer relativen Anreicherung von Schwefel gegenüber organischem Kohlenstoff.

Trotz der starken Unterschiede in  $C_{org}$ - und  $S_{tot}$ -Gehalt zwischen den beiden Lokalitäten zeigen alle vier Profile einen ähnlichen Verlauf und ähnliche Werte des  $C_{org}/S_{tot}$ -Quotienten (Abb. 7.6, S. 70). Dies läßt darauf schließen, daß es sich um ein ursprüngliches Verhältnis entsprechend der Biomasse handelt, die für den gesamten See identisch ist. Aus dem uniformen Verhalten läßt sich ableiten, daß eine Diffusion von z. B. Schwefel während Frühdiagenese und mikrobiellem Abbau von organischer Substanz zwischen den Horizonten nicht in größerem Maße stattgefunden hat.

Der Trend des  $C_{org}/S_{tot}$ -Verhältnisses entspricht den Ergebnissen von NRIAGU & SOON (1985), die in den jüngeren Ablagerungen der Großen Seen von Nordamerika eine Abnahme dieses Quotienten bzw. eine Anreicherung von Schwefel feststellten, die sie auf die Emissionen der nahegelegenen Hüttenindustrie (Kupfererze) zurückführten. Eine Zufuhr von Schwefel über die Atmosphäre kann für den Arendsee als vernachlässigbar gering eingestuft werden (Kap. 2.1, S. 15). In der näheren Umgebung des Arendsees existiert keine den amerikanischen

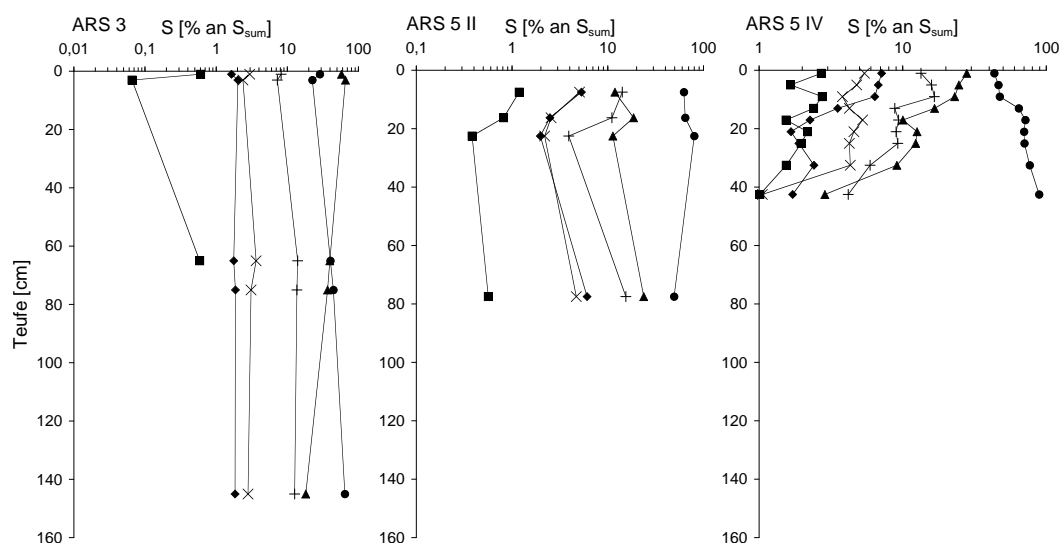


Abbildung 7.7: Schwefelspeziation des Arendsees (relative Gehalte; Legende: ◆  $S^0$ , ■ AVS, ▲ ASS, × PolyS, ● DiS und +  $S_{org}$ )

Verhältnissen entsprechende lokale Emissionsquelle. Entscheidender für den Schwefelhaushalt dieses Gewässers müssen die Einleitung der Abwässer der Umgebung und die hohe Nährstofffracht aus der Drainage des Faulen Sees gewesen sein.

Aufgrund der Lage des Arendsees über einem Salzstock bestünde die Möglichkeit, daß mit Poren- bzw. Grundwässern ein Zustrom von gelöstem Sulfat stattgefunden hat oder sogar noch heute stattfindet. Für den untersuchten Ablagerungszeitraum kann eine Anreicherung von Schwefel durch den Zustrom von Sulfat ausgeschlossen werden, da das C/S-Verhältnis mit zunehmender Teufe ansteigt, daß also in der Teufe weniger Schwefel im Vergleich zu organischem Kohlenstoff enthalten ist. Geochemische Untersuchungen an zwei Tiefbohrungen im Bereich des Arendsees, die bis in das Top des Salzstockes niedergebracht wurden, ergaben keine erhöhten  $SO_4^{2-}$ -Gehalte im Porenwasser (THORMEIER, 1993).

## 7.5 Schwefelspeziation des Arendsees

Für die Untersuchung der Schwefelspeziation des Arendsees wurden an 18 Proben aus drei Kernen eine sequentielle Extraktion der Schwefelspezies vorgenommen. Zusätzlich wurden Monosulfide in einem separaten Verfahren extrahiert.

### 7.5.1 Schwefelspeziation von Bohrung ARS 5 IV

In den Sedimenten von ARS 5 IV herrscht mit einem relativen Anteil von 43–89 % Disulfid-schwefel vor (DiS). Während der DiS-Anteil mit zunehmender Teufe ansteigt, nehmen die übrigen Schwefelspezies ab. Ihre Bedeutung ist insgesamt gering. Nur säurelöslicher Schwefel (ASS) und organischer Schwefel ( $S_{org}$ ) erreichen im oberen Abschnitt Anteile von größer 10 % (Abb. 7.7, S. 73).

Die Entwicklung der Konzentrationen verläuft ähnlich der relativen Anteile der Schwefelspezies (Abb. 7.7 u. 7.8; S. 73 u. 74). Allerdings geht die DiS-Konzentration unterhalb von

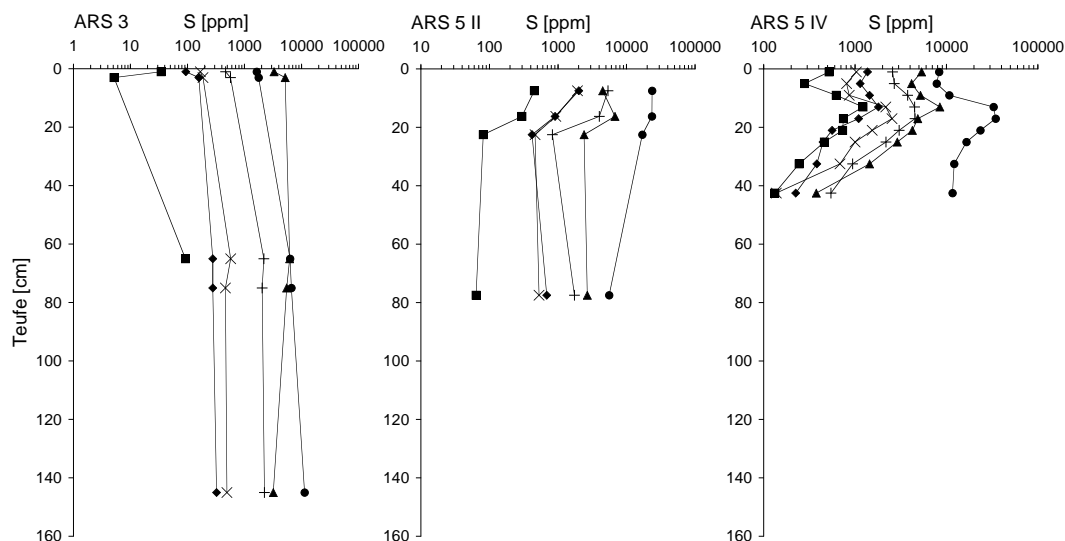


Abbildung 7.8: Schwefelspeziation des Arendsees (absolute Gehalte; Legende:  $\blacklozenge$   $S^0$ ,  $\blacksquare$  AVS,  $\blacktriangle$  ASS,  $\times$  PolyS,  $\bullet$  DiS und  $+ S_{org}$ )

18 cm nach einem ersten Anstieg von 8 315 auf 34 566 ppm wieder zurück und liegt dann bei 11 664 ppm S.

### 7.5.2 Schwefelspeziation von Bohrung ARS 5 II

Auch in diesem Profil dominiert die DiS-Fraktion mit 49–80 % an  $S_{sum}$  die Schwefelspeziation. Die obersten drei Proben in 5–25 cm Teufe zeigen einen ähnlichen Verlauf wie ARS 5 IV. Die Probe aus 75–80 cm Teufe besitzt dagegen mit 49 % DiS einen deutlich geringeren Anteil. Der AVS-Anteil ist aber niedriger als in ARS 5 IV ( $< 1\% \leftrightarrow < 2\%$ ). Die Probe aus 75–80 cm weist häufig eine zu den oberen Proben gegenläufige Entwicklung auf. Dies ist wahrscheinlich auf den großen Teufen-/Altersunterschied zwischen diesen beiden Abschnitten zurückzuführen. In den jüngeren Sedimenten wurde durch die Einleitung von Abwässern und der erhöhten klastischen Zufuhr aus dem Faulen See der Stoffhaushalt des Arendsees gestört. Dies betrifft auch sicherlich die Schwefelspeziation.

Die absoluten Gehalte nehmen bei allen extrahierten Schwefelspezies mit der Teufe ab. Die Werte sind ähnlich hoch wie in Kern ARS 5 IV.

### 7.5.3 Schwefelspeziation von Bohrung ARS 3

Im Gegensatz zu ARS 5 II und ARS 5 IV erreicht in ARS 3 die ASS-Fraktion einen ähnlich hohen Anteil wie DiS. Mit der Teufe nimmt DiS jedoch von 23 auf 64 % zu, während ASS abnimmt ( $66 \rightarrow 18\%$ ). Die übrigen Schwefelformen unterliegen nur relativ geringen Veränderungen der relativen Anteile.

Die Konzentrationen von elementarem Schwefel ( $S^0$ ), Polysulfidschwefel (PolyS) und  $S_{org}$  nehmen entgegen der Entwicklung in ARS 5 II und ARS 5 IV mit der Teufe zu. Die Höhe der Schwefelspezies ist bis auf die ASS-Fraktion deutlich geringer als in den Sedimenten von Lok. ARS 5. Disulfidschwefel erreicht in ARS 3 einen Mittelwert von 5 535 ppm S (1 632–11 313 ppm S). Im Vergleich dazu liegt der Durchschnitt an Lok. ARS 5 bei etwa 17 500 ppm S.



### 7.5.4 Einzelne Schwefelspezies

Die Schwefelspezies bzw. -fraktionen werden, beginnend mit den höchsten Gehaltsanteilen, in der Reihenfolge ihrer durchschnittlichen Anteile in den Sedimenten des Arendsees besprochen. Disulfidschwefel, vor allem aus Pyrit, stellt die dominierende Fraktion dar. Säurevolatile Sulfide (AVS: Mackinawit, Greigit, ...) besitzen zwar nur einen sehr geringen Anteil, werden aber in Zusammenhang mit der Pyritgenese diskutiert (DAVISON et al., 1985; SCHOONEN & BARNES, 1991a,b). AVS wird somit bereits an dieser Stelle besprochen. Diese Fraktion wird von verschiedenen Autoren als ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Sedimentqualität angesehen (DI TORO et al., 1992, 1990; HARE et al., 1994). Die Auswertung der gesammelten Daten zu diesem Aspekt der Schwefelspeziation wird in Kapitel 7.6.1 (S. 84) vorgenommen. Es schließen sich säurelöslicher Schwefel (ASS), organischer Schwefel ( $S_{\text{org}}$ ), elementarer Schwefel ( $S^0$ ) und mit den geringsten Anteilen die Polysulfide (PolyS) an.

Die Prozentangaben im Text beziehen sich auf die Summe des in den einzelnen Schritten extrahierten Schwefels ( $S_{\text{sum}}$ ). Die Summe weicht zum Teil stark vom separat ermittelten Gesamtgehalt an Schwefel ( $S_{\text{tot}}$ ) ab.

Für die Dateninterpretation sind Korrelationsbetrachtungen von wesentlicher Bedeutung. Die Korrelationsanalyse wurde für die Gehalte und die Anteile der Schwefelfraktionen getrennt nach den Profilen durchgeführt. Problematisch hierbei ist vor allem die geringe Probenzahl, die eine gesicherte statistische Auswertung verhindert. Eine Kombination der Standorte, um eine höhere Probenzahl zu erreichen ( $n = 18$ ), erbrachte jedoch kein deutbares Ergebnis. Für Profil ARS 5 II erschien es zudem sinnvoll, teilweise die unterste Probe (#7798) von der Berechnung der Korrelationskoeffizienten auszuschließen, da sie aufgrund der sedimentologischen Gegebenheiten nicht dem Trend der hangenden Schichten folgt. Bei angegebenen Werten handelt es sich aber, wenn nicht anders vermerkt, um alle vier Proben.

Bei den hier vorliegenden geringen Probenzahlen ist die graphische Darstellung der Zusammenhänge in XY-Diagrammen den berechneten Korrelationskoeffizienten vorzuziehen.

#### 7.5.4.1 Disulfidschwefel

Der Schwefel der DiS-Fraktion läßt sich vor allem aus Eisendisulfiden ableiten, wozu Pyrit und Markasit zählen ( $\text{FeS}_2$ ). Die hohe Korrelation zwischen  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ - und DiS-Gehalt stützt diese Annahme ( $r_{\text{ARS3}} = 0,89$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = 0,99$ ). Abbildung 7.10 (S. 77) zeigt den Zusammenhang ebenfalls deutlich.

Die bekannten Extraktionsverfahren, so auch das hier angewendete Verfahren, können nicht zwischen den beiden  $\text{FeS}_2$ -Modifikationen unterscheiden. Es ist allerdings möglich, über den pH des Sediments auf die dominierende Form zu schließen (Kap. 1.2.5, S. 7). Bei einem  $\text{pH} > 6$  wird nur Pyrit gebildet. Unter saureren Bedingungen prädominiert dieser zunächst, bis schließlich Markasit bevorzugt gebildet wird ( $\text{pH} < 4$ ). In den Sedimenten des Arendsees handelt es sich also aufgrund der schwach sauren Verhältnisse ( $\text{pH} 6,3\text{--}7,1$ ) vor allem um Pyrit. Allerdings wurde in Profil ARS 3 in 140–150 cm Teufe ein pH von 5,5 gemessen, folglich kann hier Markasit zu geringen Anteilen vorkommen.

Mittels röntgenographischer Untersuchung von Sedimenten aus Kern ARS 5 konnte Pyrit in Teufen größer 16 cm nachgewiesen werden. Die Intensität der Peaks nimmt mit steigender Teufe zu (HOPP, 2001).

In den untersuchten Profilen liegen die DiS-Gehalte in einem weiten Bereich von 1 632–34 566 ppm S. Unabhängig von  $S_{\text{tot}}$  stellt DiS in fast allen Proben die höchsten Schwefelanteile. Die niedrigsten Konzentrationen wurden in Profil ARS 3 nachgewiesen (1 632–11 313 ppm),

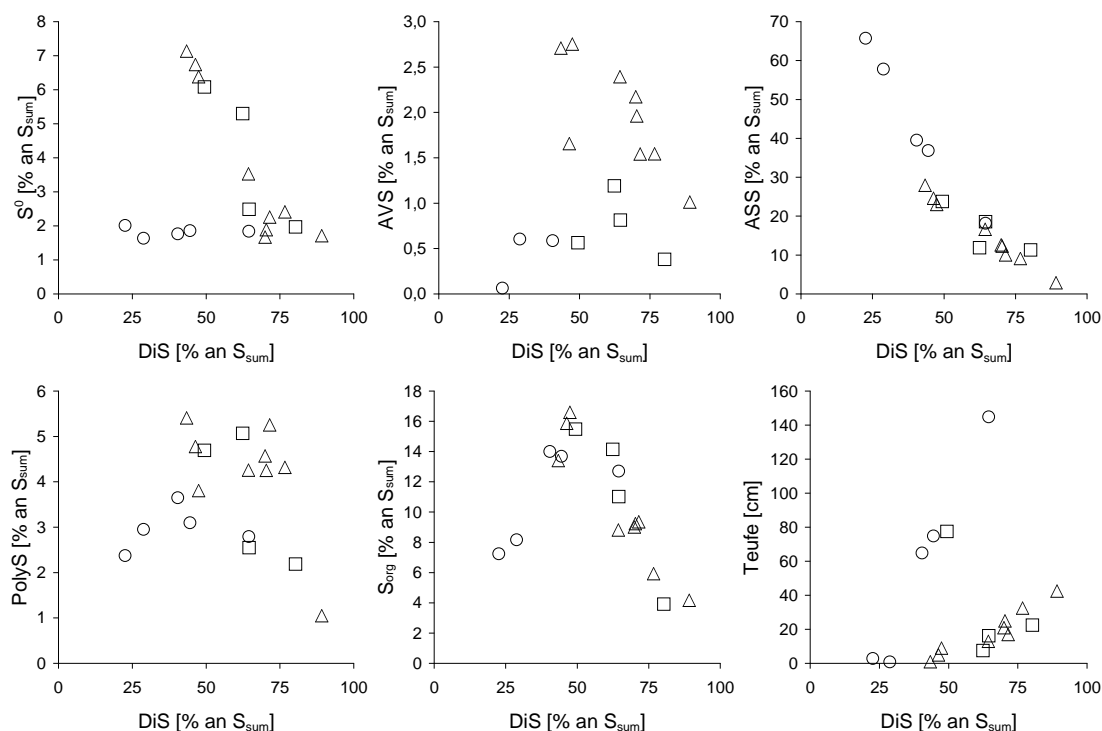


Abbildung 7.9: Gegenüberstellung der relativen Gehalte von DiS und anderen Schwefelspezies in den Sedimenten des Arendsees (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

das sich auch sonst durch sehr geringe Elementgehalte auszeichnet (vgl.  $C_{\text{carb}}$ ,  $C_{\text{org}}$ , P, ...). Die Dominanz der DiS-Fraktion am Gesamtschwefel zeigt sich auch in der hohen Korrelation von DiS zu  $S_{\text{sum}}$  als auch zu  $S_{\text{tot}}$ . Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0,82 und 0,99.

Pyrit bzw. Disulfidschwefel stellt unter reduzierenden Bedingungen ein stabiles Produkt der (mikrobiellen) Schwefelreduktion dar. Mit zunehmendem Alter oder entsprechend zunehmender Teufe der Sedimente sollte daher der relative Anteil der DiS-Fraktion ansteigen. Dieser Zusammenhang kann bereits an Abbildung 7.7 (S. 73) nachvollzogen werden. Auch das XY-Diagramm zeigt deutlich die Abhängigkeit beider Variablen voneinander. Die Koeffizienten sind dementsprechend hoch:  $r_{\text{ARS3}} = 0,99$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = 0,95$ . Aufgrund der ausgeprägten Unterschiede der  $S_{\text{tot}}$ -Gehalte ist die Anreicherung von Pyrit mit der Teufe zumeist nur relativ zu sehen. Allein in ARS 3 nehmen sowohl der relative Anteil als auch der absolute Gehalt von DiS zu ( $r_{\text{ARS3}} = 0,99$  bzw. 1,00), da in diesem Kern der Schwefelgehalt mit der Teufe ansteigt (Abb. 7.5, S. 69). Hingegen finden sich an Lok. ARS 5 gerade in den jüngeren Ablagerungen die höheren  $S_{\text{tot}}$ -Konzentrationen, so daß hierdurch eine Zunahme des absoluten DiS-Gehaltes mit der Teufe überlagert wird (Abb. 7.8, S. 74).

Die Gegenüberstellung der relativen Anteile der verschiedenen Schwefelspezies zu DiS ergibt insbesondere für ASS,  $S^0$  und  $S_{\text{org}}$  starke Zusammenhänge (Abb. 7.9, S. 76). Trotz mehrerer Unterschiede zwischen den drei Profilen liegen im Diagramm ASS-DiS (% an  $S_{\text{sum}}$ ) alle Punkte in etwa auf einer gemeinsamen Geraden ( $r_{\text{DiS/ASS}} = -0,93$ ). Die ASS-Fraktion umfaßt vor allem Sulfate unterschiedlicher Herkunft (Kap. 1.7, S. 13) und stellt die entscheidende Schwefelquelle für die Pyritgenese dar. Aufgrund der geringeren Sulfatgehalte in Süßwasser ist Sulfat im Gegensatz zum marinen Milieu generell der Faktor, der die Pyritmenge begrenzt.

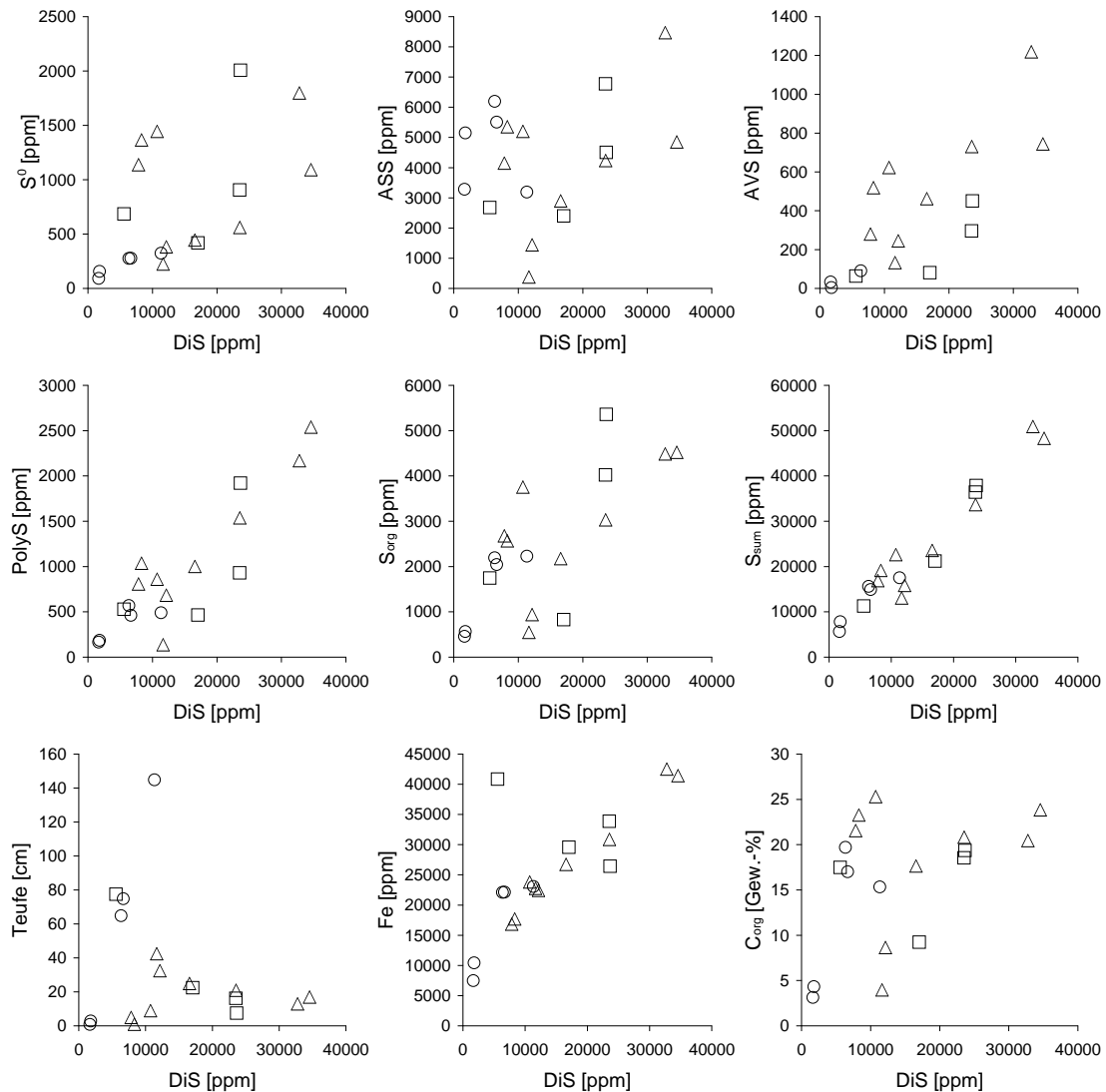


Abbildung 7.10: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von DiS und anderen Schwefelspezies (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

Die relativen Anteile der ASS-Fraktion an  $S_{\text{sum}}$  verlaufen in allen Profilen entgegen denen von DiS. Der ASS-Anteil nimmt also mit der Teufe ab, während der DiS-Anteil größer wird ( $r_{\text{ARS3}} = -0,99$ ;  $r_{\text{ARS5II}} = -0,81$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = -0,99$ ). Die absoluten ASS-Gehalte korrelieren jedoch nicht mit DiS (Abb. 7.10, S. 77).

Die Reaktionsgleichungen 2.1–2.4 (S. 17) zeigen den Weg der Pyritbildung über Zwischenstufen verschiedener Eisensulfide. Auf diesem Reaktionsweg wird elementarer Schwefel zur Umwandlung von Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) in Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) und schließlich in Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) benötigt. Das Punktdiagramm der Anteile von  $S^0$  und DiS weist für ARS 5 II und ARS 5 IV einen klaren negativen Trend auf (Abb. 7.9, S. 76;  $r_{\text{ARS5II}} = -0,86$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = -0,93$ ). Für ARS 3 ist ein solcher Zusammenhang nicht zu erkennen ( $r_{\text{ARS3}} = -0,07$ ). Hier liegt der  $S^0$ -Anteil konstant bei 2 % unabhängig von DiS.

Für die Betrachtung der absoluten Konzentrationen ergibt die Gegenüberstellung von DiS

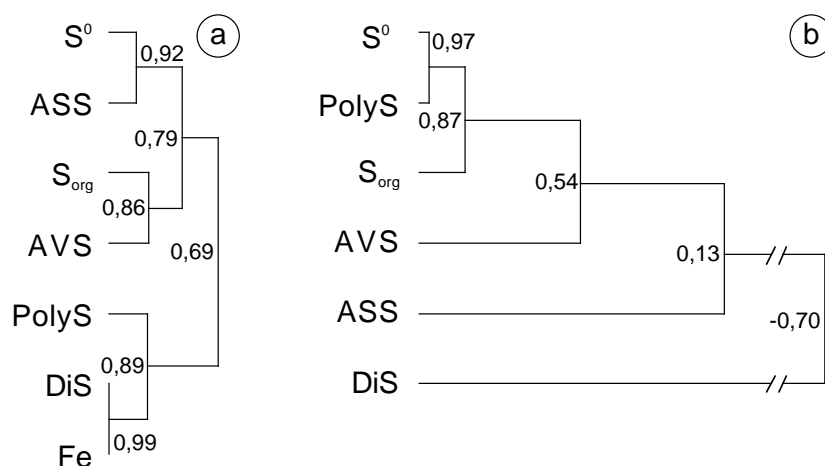


Abbildung 7.11: Korrelation der absoluten (a) und relativen (b) Gehalte der Schwefelspezies und Eisen ( $Fe_{tot}$ ) in Kern ARS 5 IV (Clusterdiagramm)

und  $S^0$  ein anderes Bild. In ARS 3 zeigt sich ein schwach positiver Trend, während die Profile von Lok. ARS 5 keine Korrelation erkennen lassen. Dies ist, wie oben bereits angemerkt, eine Folge des in Lok. ARS 5 in den jüngeren Sedimenten allmählich ansteigenden  $S_{tot}$ -Gehaltes. In ARS 3 hat sich  $S_{tot}$  im Profilverlauf in geringerem Maße verändert, so daß die Auswirkungen auf die Korrelationen der Schwefelspezies, über die Gesamtgehalte ermittelt, weniger ausgeprägt sind.

Der deutliche Unterschied in der Beziehung von  $S^0$  zu DiS an beiden Lokalitäten hängt eventuell mit dem Mechanismus der Pyritgenese in den jeweiligen Sedimenten zusammen. Der Verlauf der Anteile weist darauf hin, daß an Lok. ARS 5 Pyrit offenbar über Zwischenstufen wie Mackinawit und Greigit entsteht, deren Umwandlung einen Verbrauch von  $S^0$  nach sich zieht (Rkt. 2.1–2.4, S. 17). Hingegen scheint an Lok. ARS 3 die direkte Pyritfällung vorzuherrschen (Rkt. 1.5, S. 8), da hier keine Beziehung zwischen  $S^0$ - und DiS-Anteil festgestellt werden konnte.

Die relativen Anteile von  $S_{org}$  und DiS korrelieren in den Profilen ARS 5 II und ARS 5 IV stark ( $r_{ARS5II} = -0,95$ ;  $r_{ARS5IV} = -0,97$ ). In den Sedimenten von ARS 3 zeigt sich hingegen ein positiver Trend ( $r_{ARS3} = 0,73$ ). Die Korrelation von  $S_{org}$ - und DiS-Anteil ergibt sich wahrscheinlich aus dem Abbau organischen Materials während der Pyritgenese und einer Umsetzung von  $S_{org}$  in andere Schwefelverbindungen. Dieser Schwefel ist möglicherweise für die Bakterien leichter verfügbar und kann eine weitere Schwefelquelle für die Pyritbildung darstellen.

#### 7.5.4.2 Monosulfidschwefel

Die Fraktion des Monosulfidschwefels (AVS) setzt sich aus diversen Metallsulfiden zusammen (Kap. 1.2.1–1.2.4, S. 5–6). Hierzu zählen hauptsächlich amorphe Eisenmonosulfide sowie Mackinawit ( $FeS$ ) und Greigit ( $Fe_3S_4$ ). Die oberflächennahen Sedimente des Arendsees enthalten zwischen 34 und 519 ppm AVS. Diese Werte liegen im Bereich der Ergebnisse mehrerer Studien verschiedener Autoren, die in Tabelle 7.3 (S. 83) zusammengetragen wurden. Die Sedimente von ARS 3 weisen deutlich weniger AVS auf als ARS 5 II und ARS 5 IV (ARS 3: 33–61 ppm; ARS 5 II 45–301 ppm; ARS 5 IV: 125–542 ppm). Der Anteil ist aber in allen Profilen gering und erreicht maximal 3 % an  $S_{sum}$ .

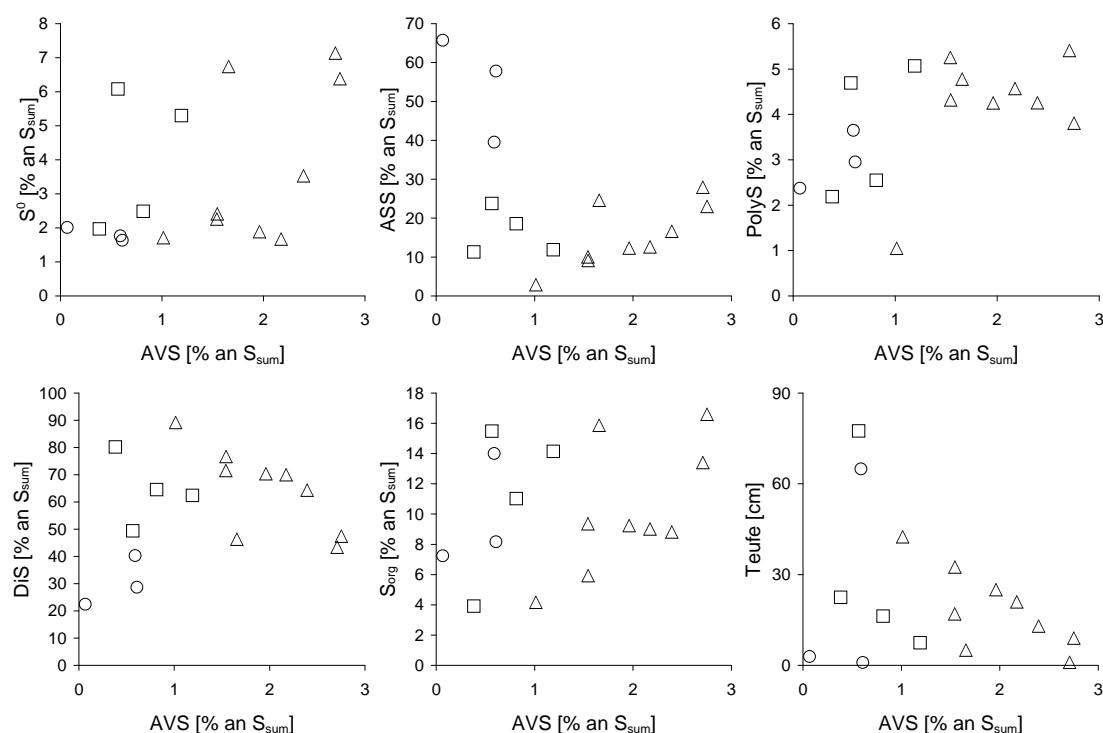


Abbildung 7.12: Gegenüberstellung der relativen Gehalte von AVS und anderen Schwefelspezies in den Sedimenten des Arendsees (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

Mit zunehmender Tiefe verringert sich sowohl der absolute AVS-Gehalt als auch sein relativer Anteil in Profil ARS 5 II (Abb. 7.7 u. 7.8, S. 73 u. 74). In ARS 5 IV findet zunächst ein starker Anstieg der AVS-Konzentration bis in 12–14 cm Tiefe statt. Im Liegenden nehmen die Gehalte wieder stetig ab. Die Korrelationskoeffizienten bestätigen diesen Zusammenhang für die absoluten Gehalte von Kern ARS 5 II ( $r = -0,72$ ) sowie für die relativen von ARS 5 IV ( $r = -0,74$ ). In ARS 3 konnten nur in den obersten drei der fünf Proben Monosulfide nachgewiesen werden. Diese AVS-Werte entwickeln sich jedoch ungerichtet, so daß keine Aussagen über eine Veränderung mit der Tiefe gemacht werden können.

In den Abbildungen 7.12 und 7.13 (S. 79 u. 81) sind Gehalt bzw. Anteil der AVS-Fraktion den anderen Schwefelspezies sowie Eisen,  $C_{org}$  und Tiefe gegenübergestellt. Die relativen AVS-Anteile zeigen in ARS 5 IV eine Korrelation zu ASS und DiS, während zu den anderen Schwefelfractionen offenbar keine direkte Abhängigkeit besteht. Ein Vergleich zwischen den Konzentrationen ergibt vor allem in ARS 5 IV Zusammenhänge mit ASS,  $S_{org}$ ,  $S_{sum}$ , Eisen und  $C_{org}$ . Das Clusterdiagramm in Abbildung 7.11 (S. 78) verdeutlicht die Unterschiede in der Korrelation absoluter und relativer Gehalte.

Die Schwefelfractionen AVS und ASS korrelieren also sowohl im Anteil als auch in der Konzentration positiv. Aufgrund der bakteriellen Sulfatreduktion und der daraus folgenden Bildung von Eisenmonosulfiden wäre ein negativer Trend zu erwarten gewesen. Möglicherweise wird dieser Zusammenhang durch die Diffusion des zunächst gebildeten Schwefelwasserstoffs in die liegenden und hangenden Sedimente überprägt oder die Umsetzung von Sulfat in AVS erfolgt relativ langsam. Eine weitere Möglichkeit kann eine schnelle Umwandlung von AVS in DiS darstellen. Hierdurch wären auch die relativ niedrigen AVS-Konzentrationen trotz lang

anhaltender reduzierender Verhältnisse zu erklären. Zwischen DiS- und AVS-Anteil besteht in ARS 5 IV eine negative Korrelation ( $r_{\text{ARS5IV}} = -0,74$ ), die durch die diagenetische Umwandlung der instabilen Eisenmonosulfide in Pyrit als stabiles Eisendisulfid zu erklären ist.

Der Vergleich zwischen den AVS-Anteilen in ARS 5 IV und den anderen bearbeiteten Profilen (ARS 3, ARS 5 II) ergibt insgesamt deutlich höhere absolute sowie relative Werte. In ARS 3 wurden nur sehr niedrige Gehalte und auch Anteile dieser Fraktion nachgewiesen (max. 92 ppm S; 0,6 % AVS). Die AVS-Konzentrationen von ARS 5 II und ARS 5 IV liegen auf einem ähnlichen Niveau, allerdings sind die relativen Anteile in ARS 5 IV mehr als doppelt so hoch (max. 2,8 % AVS). Die Probennahmen fanden zu unterschiedlichen Jahreszeiten statt. Die Kerne ARS 3 und ARS 5 II wurden im Frühjahr, ARS 5 IV im Spätsommer gezogen, so daß die AVS-Unterschiede offenbar jahreszeitliche Schwankungen widerspiegeln. LEONARD et al. (1993) wiesen in ihren Untersuchungen an Seesedimenten in Nordamerika nach, daß die AVS-Konzentration insbesondere in den oberen Sedimentlagen (0–15 cm) direkt mit der Temperatur des überlagernden Wassers korrelieren. Dieser Zusammenhang ist durch die Abhängigkeit der Aktivität der schwefelreduzierenden Bakterien von der Temperatur bedingt. Das Optimum „psychrophiler“ Bakterien liegt nach MORITA (1975) bei 15 °C, die minimale Temperatur, bei der ein Wachstum festgestellt werden konnte, bei 0 °C. In den tieferen Gewässern der gemäßigten Breiten wie dem Arendsee beträgt jedoch aufgrund der Dichteanomalie des Wassers im unteren Wasserkörper das ganze Jahr über 4 °C. Geringfügige Änderungen sind nur während den Durchmischungen im Frühjahr und im Herbst zu erwarten. Allein in flacheren Seen, die aufgrund einer größeren Beeinflussung durch Wind keine Temperaturschichtung ausbilden, kann sich das Sediment im Sommer erwärmen.

Die jahreszeitliche Variation von AVS im Arendsee beruht somit eher auf dem Absinken der Sauerstoffkonzentration im Wasser über dem Sediment durch den Abbau organischer Substanz bzw. biologischer aerober Verbrennungsvorgänge. Zum Ende des Sommers kann sich über dem Sediment eine sauerstofffreie Zone ausbilden, die eine Reoxidation von Monosulfidschwefel verhindert und somit eine Anreicherung dieser Fraktion im Spätsommer bedingt. Der Unterschied zwischen den Jahreszeiten zeigt sich besonders deutlich in den oberflächennahen Sedimenten des Arendsees. Die AVS-Konzentration liegt im Spätsommer mit 623 ppm (ARS 5 IV: 8–10 cm) deutlich höher als im Frühjahr (ARS 5 II, 5–10 cm: 451 ppm). Die Unterschiede zeigen sich auch im relativen AVS-Anteil: 3 % (ARS 5 IV: 8–10 cm) gegenüber 1 % (ARS 5 II: 5–10 cm).

**Vergleich von sequentieller und separater AVS-Extraktion** Bei der Bestimmung von Monosulfidschwefel im sequentiellen Verfahren wurde zur Verifizierung der Ergebnisse an den Sedimenten von ARS 5 IV ein Vergleich von sequentieller und separater AVS-Extraktion durchgeführt (Kap. 5.2–2, S. 42 und Kap. 5.4.1, S. 47). Neben AVS wurde auch die Konzentration des säurelöslichen Schwefels (ASS) in der im Glaskolben zurückbleibenden Reaktionslösung erfaßt.

Die separate Extraktion der Monosulfide aus Sedimenten von ARS 5 IV lieferte 3–13fach höhere Schwefelkonzentrationen als die sequentielle Ermittlung (Kap. 5.4, S. 46). Sequentiell extrahierter AVS-Schwefel ( $\text{AVS}_{\text{seq}}$ ) erreichte Werte zwischen 519 und 1 219 ppm. Die separate Ermittlung von AVS ( $\text{AVS}_{\text{sep}}$ ) ergab 695 bis 6 811 ppm. Die absoluten Gehalte von AVS aus beiden Verfahren korrelieren trotz der deutlichen Konzentrationsunterschiede miteinander ( $r = 0,76$ ).

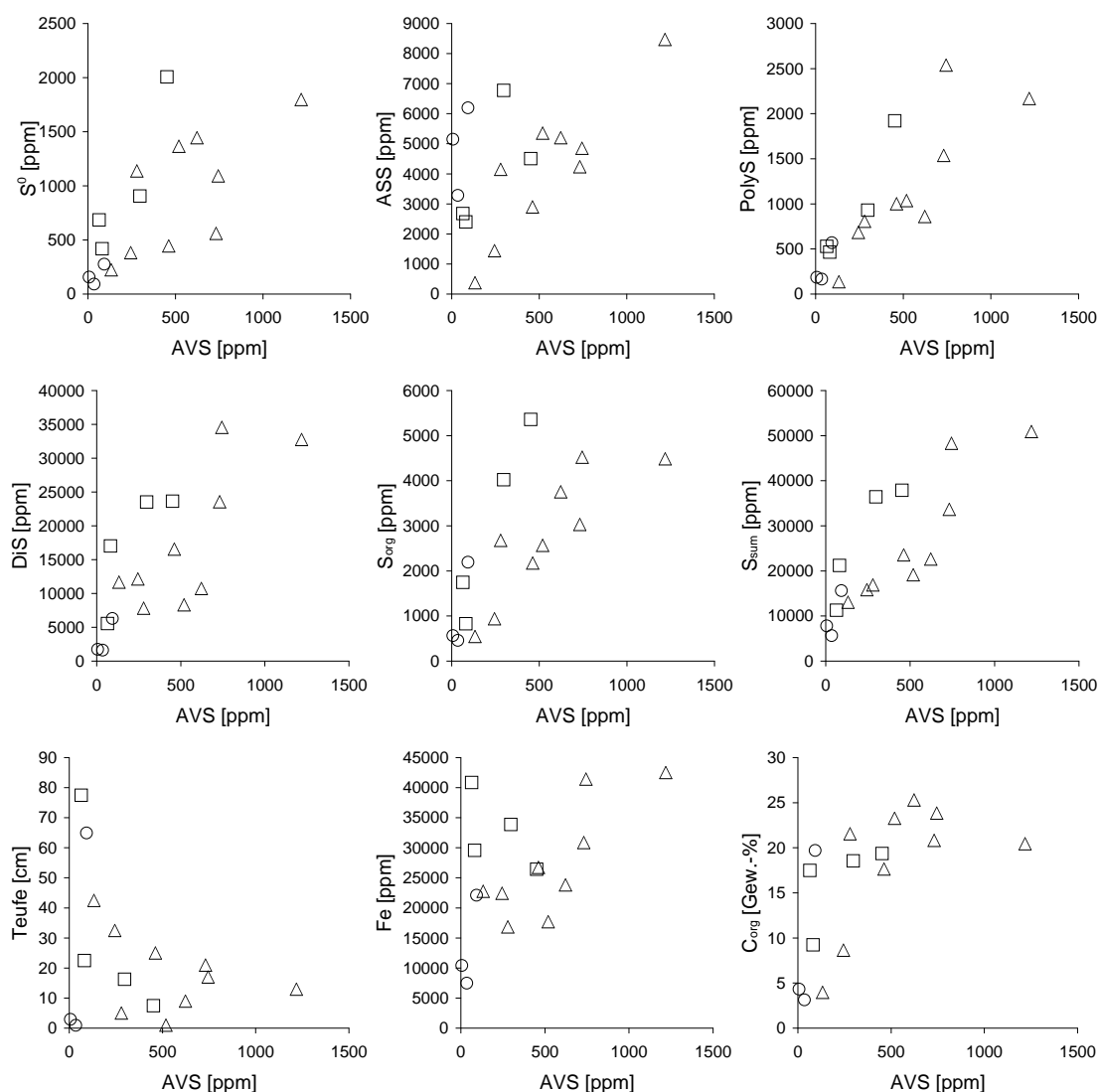


Abbildung 7.13: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von AVS und anderen Schwefelspezies in den Sedimenten des Arendsees (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

Gegenüber AVS unterscheiden sich die extrahierten Mengen der ASS-Fraktion nur in geringem Maße zwischen den beiden Verfahren. Eine maximale Abweichung von Faktor 1,6 wurde in Probe 8205 ermittelt. Ansonsten liegt der Faktor bei eins. Die ASS-Gehalte korrelieren folglich sehr stark miteinander. Der Korrelationskoeffizient zwischen  $ASS_{seq}$  und  $ASS_{sep}$  beträgt 0,99. Die geringen Differenzen sind sehr wahrscheinlich auf Probeninhomogenitäten zurückzuführen. Es läßt sich folgern, daß die ASS-Fraktion gegenüber Veränderungen durch Lagerung und Probenmanipulation relativ unempfindlich ist.

Die Extraktion von  $AVS_{sep}$  wurde später als die von  $AVS_{seq}$  durchgeführt, so daß eher mit Minderbefunden infolge einer Oxidation der Monosulfide während der längeren Lagerung zu rechnen gewesen wäre. Zu den möglichen Ursachen für die festgestellten geringeren Konzentrationen des sequentiellen Verfahrens zählen die weitere AVS-Entwicklung während der Lagerung, die Miterfassung weiterer Schwefelspezies, z. B.  $S^0$ , im separaten Verfahren, eine negative

Beeinflussung der AVS-Extraktion durch Rückstände der Lösungsmittel Methanol und Toluol aus der  $S^0$ -Extraktion und eine Oxidation von AVS bei der sequentiellen Extraktion während der relativ langen  $S^0$ -Behandlung ( $2 \times 12$  h).

Eine negative Beeinflussung der AVS-Extraktion des sequentiellen Verfahrens kann durch die vorhergehende Behandlung des Sediments mit Methanol und Toluol begründet sein. So könnten die Monosulfide während der recht langen Dauer der  $S^0$ -Extraktion trotz aller Vorichtsmaßnahmen durch Eindringen von Sauerstoff durch die DuraSeal-Abdichtung teilweise oxidiert worden sein (Kap. 5.2, S. 41). Demnach müßte ein Teil von PolyS der AVS-Fraktion zugeschlagen werden. Weiterhin könnten Reste der organischen Lösungsmittel die Freisetzung von  $H_2S$  während der AVS-Extraktion beeinträchtigt haben, so daß evtl. ein höherer Anteil im Verlauf der AVS-Extraktion oxidiert. Oxidierter AVS würde dann als PolyS-Artefakt extrahiert.

Rechnerisch kann eine Annäherung bzw. teilweise Übereinstimmung von AVS aus beiden Methoden erreicht werden, indem zu  $AVS_{seq}$  die Konzentrationen von  $S^0$  und PolyS addiert werden. Eine Erhöhung von  $AVS_{sep}$  kann folglich auch durch Miterfassung anderer Schwefelspezies, insbesondere  $S^0$ , erfolgt sein. Eine verfrühte, teilweise Lösung von AVS während der Extraktion von elementarem Schwefel durch Methanol und Toluol, und damit einer Verringerung des Anteils der AVS-Fraktion, ist dagegen eher unwahrscheinlich.

Die AVS-Fraktion umfaßt wie bereits beschrieben vor allem Monosulfide verschiedener Metalle. Im Rahmen der Extraktion von AVS-Schwefel werden auch die Metalle bestimmt, die sich durch die Säurezugabe lösen. Sie werden im allgemeinen als SEM, also als simultan extrahierte Metalle, bezeichnet. Zum Teil wird es sich dabei um sulfidisch gebundene Schwermetalle handeln, zum Teil können aber auch z. B. adsorbierte oder karbonatisch gebundene Schwermetalle in Lösung gehen.

Ein Vergleich der Korrelationskoeffizienten von  $AVS_{seq}$  zu  $SEM_{seq}$  mit  $AVS_{sep}$  zu  $SEM_{sep}$  ergibt allgemein höhere Werte für die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion. So liegt z. B. der Koeffizient von  $AVS_{seq}/Zn_{seq}$  bei 0,95, während er von  $AVS_{sep}/Zn_{sep}$  nur 0,58 beträgt. Folglich korrelieren AVS und Zink im separaten Verfahren nicht. Ähnliches trifft auch auf Blei und Cadmium zu ( $Pb/AVS$ :  $r_{seq} = 0,89$ ;  $r_{sep} = 0,53$ ;  $Cd/AVS$ :  $r_{seq} = 0,83$ ;  $r_{sep} = 0,21$ ). Selbst unter der Einschränkung, daß eventuell die Metalle der SEM-Fraktion nicht vollständig als Sulfide gebunden sind, kann gefolgert werden, daß es sich bei dem separat extrahierten Schwefel nicht allein um Monosulfide handelt, sondern auch zusätzlich andere Schwefelformen miterfaßt wurden.

#### 7.5.4.3 Säurelöslicher Schwefel

Diese Schwefelfraktion ( $ASS = acid\ soluble\ sulfur$ ) beinhaltet Sulfate und labile organische Verbindungen, die in heißer Säure hydrolysieren (Kap. 1.6 u. 1.7, S. 12). In den Sedimenten des Arendsees bildet sie neben den Disulfiden den größten relativen Anteil der Schwefelspeziation. Bis zu 66 % nimmt ASS in ARS 3 ein und dominiert in diesem Profil neben DiS die Schwefelspeziation. Trotz sehr unterschiedlicher Schwefelgesamtgehalte ( $S_{sum}$ ) in den oberen Abschnitten (0–10 cm: 5 681–37 894 ppm) erreicht ASS in allen drei Profilen ähnlich hohe Gehalte von ca. 3 000–5 000 ppm.

Die ASS-Konzentration nimmt generell in den Profilen mit der Teufe ab (Abb. 7.8, S. 74). Der relative Anteil vermindert sich allerdings nur in ARS 3 und ARS 5 IV. In ARS 5 II ist ein Anstieg des relativen Anteils festzustellen. Der Trend in diesem Profil ergibt sich aber vor allem durch die unterste Probe aus 75–80 cm. Die Sedimente im oberen Anteil des Kerns zeigen keine klare Tendenz bezüglich des ASS-Anteils. In ARS 5 IV nimmt der relative ASS-Anteil stetig



Tabelle 7.3: AVS-Konzentrationen in verschiedenen Süßwassersedimenten

Lokalität	Jahreszeit	AVS [ppm]	
		Teufe	
		0–1 cm	0–10 cm
Everglades peat basin <sup>a</sup>	–	–	10–42
Lake Mendota <sup>b</sup>	–	–	279–3591
Lake Ontario <sup>c</sup>	–	372	869
Lake Erie <sup>d</sup>	Winter	481	240
Kliplo <sup>e</sup>	–	32–128 (0–20 cm)	
Gerritsfles <sup>e</sup>	–	32–289 (0–20 cm)	
Arendsee:	ARS 3	Frühjahr	34 (0–2 cm)
	ARS 5 II	Frühjahr	451 (5–10 cm)
	ARS 5 IV	Sommer	519 (0–2 cm)
	ARS 5 IV <sub>sep</sub>	Sommer	3 125 (0–2 cm)
Haken:	A 1	Sommer	116 (10–30 cm)
	A 1 <sub>sep</sub>	Sommer	807 (10–30 cm)
	C 1 <sub>sep</sub>	Sommer	1 126 (0–15 cm)
	E 1 <sub>sep</sub>	Sommer	2 164 (0–15 cm)

<sup>a</sup> ALTSCHULER et al. (1983) in *Science* **221**: 221–227; <sup>b</sup> NRIAGU (1968) in *Limnol. Oceanogr.* **13**: 430–439; <sup>c</sup> NRIAGU & COKER (1976) in *Limnol. Oceanogr.* **21**: 485–489; <sup>d</sup> NRIAGU (1968) in *Limnol. Oceanogr.* **13**: 430–439; <sup>e</sup> MARNETTE et al. (1993); <sup>x</sup> berechnet: Durchschnittswert aus #8189, 8191 und 8193 (0–10 cm)

mit der Teufe von 28 % auf 3 % ab, die Konzentration von 5 351 ppm auf 376 ppm mit einem Maximum von über 8 000 ppm in 12–14 cm Teufe.

Die Abnahme wird durch die mikrobielle Sulfatreduktion verursacht (Kap. 2.2, S. 16), die schließlich in einer Zunahme des DiS-Schwefels resultiert. Daher besteht auch eine starke, negative Korrelation zwischen ASS- und DiS-Anteil ( $r_{\text{ARS5IV}} = -0,99$ ). Auf diesen Zusammenhang wurde bereits in Kap. 7.5.4.1 (S. 75) eingegangen.

Der Vergleich zwischen sequentieller Schwefelextraktion und separater AVS/ASS-Extraktion zeigte (S. 80), daß die ASS-Fraktion gegenüber Probenmanipulationen unempfindlich ist. Die Dominanz von ASS in Profil ARS 3 ist somit nicht auf eine Oxidation reduzierter Schwefelspezies zurückzuführen. Es muß also davon ausgegangen werden, daß in den Sedimenten im Bereich von ARS 3 abweichende Bedingungen im Vergleich zu den anderen untersuchten Punkten geherrscht haben. Hinweise auf diese Differenzen sind aus dem vertikalen Verlauf der Schwefelgesamtgehalte und dem C/S-Verhältnis abzuleiten (Kap. 7.4, S. 71).

#### 7.5.4.4 Organischer Schwefel

Der relative Anteil des organischen Schwefels ( $S_{\text{org}}$ ) liegt in allen Profilen zwischen 4 und 17 %. Damit ist diese Fraktion von mittlerer Bedeutung für die Schwefelspeziation (Abb. 7.7, S. 73). Die Gehalte schwanken im Bereich von 465 bis 5 361 ppm. Das Maximum in Kern ARS 5 IV befindet sich in etwa 12–18 cm Teufe. In ARS 3 weisen die oberflächennahen Schichten niedrige  $S_{\text{org}}$ -Konzentrationen auf (465–568 ppm). Erst in über 60 cm Teufe werden Werte von über 2 000 ppm S erreicht (Abb. 7.8, S. 74). An Lokalität ARS 5 findet eine generelle Abnahme von  $S_{\text{org}}$  mit der Teufe statt.

In den Ablagerungen des Arendsees besteht zwischen dem absoluten Gehalt an  $S_{\text{org}}$  und

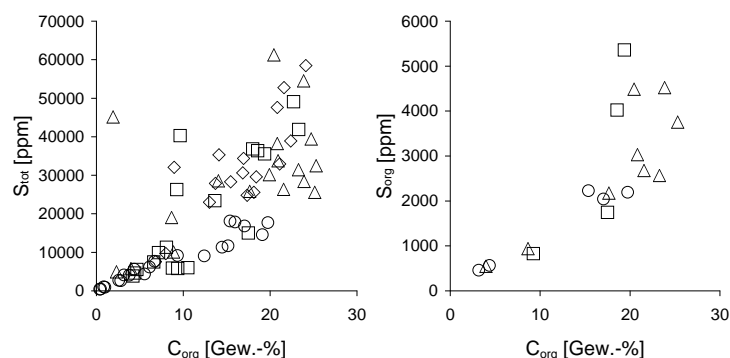


Abbildung 7.14: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von  $C_{org}$  und  $S_{tot}$  bzw.  $S_{org}$  in den Sedimenten des Arendsees (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

$C_{org}$  eine hohe Korrelation ( $r=0,80-0,85$ ; Abb. 7.14). Zum einen bestätigt dies die organische Bindungsform dieser Schwefelfraktion. Zum anderen kann gefolgert werden, daß der Gehalt an  $S_{org}$  im Sediment von der Zufuhr organischer Substanz abhängt.

Die beobachtete Verminderung des  $S_{org}$ -Gehaltes mit der Teufe beruht damit auf der geringeren organischen Belastung des Arendsees noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts (Kap. 7.1, S. 59). Mit Zunahme des Trophiegrades stieg der Anteil des organischen Materials und somit auch die des organisch gebundenen Schwefels. Außerdem findet eine Abnahme des  $S_{org}$ -Gehaltes mit der Teufe durch den Abbau der organischen Substanz und der damit verbundenen Freisetzung von Schwefel statt.

## 7.6 Assoziation von Schwefel und Metallen in den Sedimenten des Arendsees

Unter reduzierenden Bedingungen liegen viele Metalle sulfidisch gebunden vor. Um Aussagen über mögliche Korrelationen zwischen Metallen und den reduzierten Schwefelformen AVS und DiS treffen zu können, wurden für die Sedimente des Arendsees die Konzentrationen ausgewählter Metalle denen von AVS und DiS in Punktdiagrammen gegenübergestellt (Abb. 7.16 u. 7.17, S. 87 u. 88).

In Verbindung mit der Schwefelextraktion besteht die Möglichkeit, das toxische Potential von Schwermetallen in Sedimenten über das Verhältnis umweltrelevanter Metalle zu AVS abzuschätzen. Diese Beurteilung ist für die Entwicklung der Sedimente von besonderer Bedeutung, weil sulfidische Bindungen redoxabhängig sind und das toxische Potential sich erst bei Exposition an der Luft zum Tragen kommt. Hier ist vor allem die AVS-Fraktion von Bedeutung, da umweltrelevante Metalle wie z. B. Cadmium und Zink vor allem als Monosulfide vorliegen (Kap. 1.3.2, S. 10). Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel dargestellt.

### 7.6.1 Simultan extrahierte Metalle und reduzierter Schwefel

Die Extraktion von Monosulfiden mittels Säure ermöglicht neben der Bestimmung des Schwefelgehaltes auch gleichzeitig die Erfassung umweltrelevanter Metalle, z. B. Cd, Cu, Pb, Zn. Ihre Konzentration wird in der Lösung gemessen, die im Glaskolben des Destillationsapparates nach der AVS-Extraktion zurückbleibt und auch zur Bestimmung von säurelöslichem Schwefel

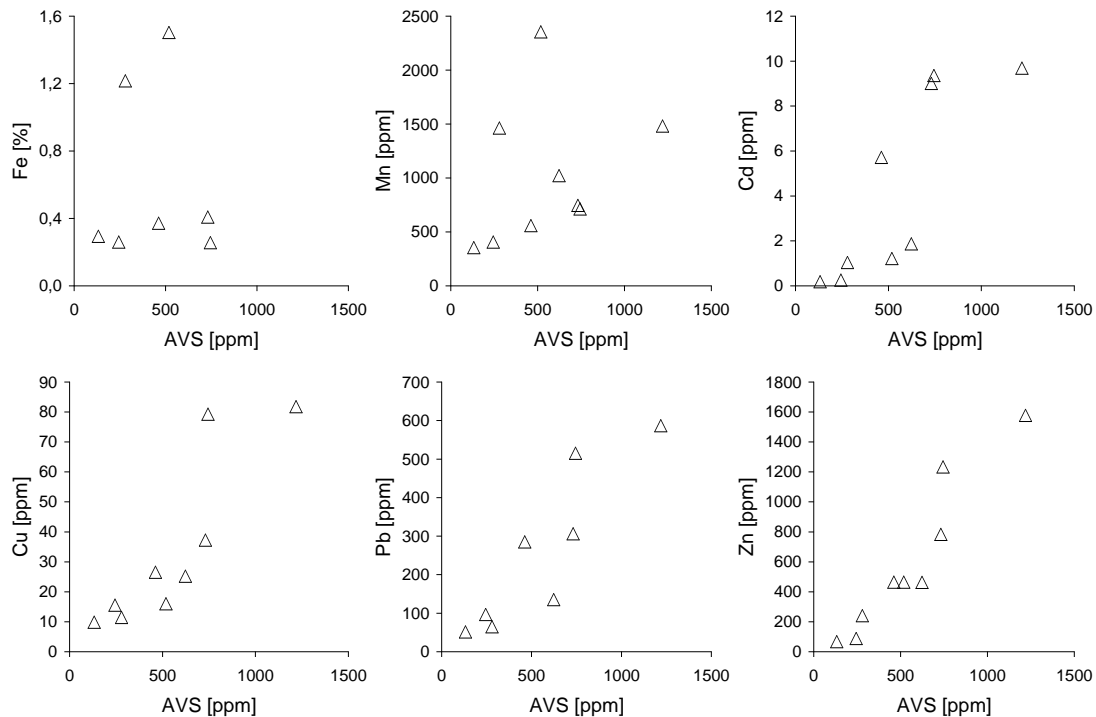


Abbildung 7.15: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von AVS und ausgewählten Elementen der SEM-Fraktion in Kern ARS 5 IV

(ASS) dient (Abb. 5.3, S. 43). Die Metallfraktion wird im allgemeinen als *simultan extrahierte Metalle* (SEM) oder reaktive Metalle bezeichnet.

Die als SEM bezeichnete Fraktion umfaßt zum einen Metalle aus Sulfiden, die in verdünnter Salzsäure löslich sind, zum anderen aber auch adsorbierte Metalle und solche, die mit weiteren reaktiven Phasen assoziiert sind. Dazu zählen Karbonate sowie Eisen- und Manganoxide (CORNWELL & MORSE, 1987, zit. in MORSE & ARAKAKI, 1993). Somit enthält die SEM-Fraktion in erster Näherung sowohl die grundsätzlich leicht verfügbaren, als auch die sulfidisch gebundenen Schwermetalle.

Diverse Autoren verwenden das molare Verhältnis von Cadmium und/oder Nickel aus der SEM-Fraktion gegenüber AVS zur Abschätzung der toxischen Qualität eines Sediments (DI TORO et al., 1992, 1990; HARE et al., 1994, ...). Ausgangspunkt dieser Betrachtungsweise ist die geringe Löslichkeit der Schwermetallsulfide unter reduzierenden Bedingungen. Bei entsprechend hohen AVS-Konzentrationen werden Schwermetalle bevorzugt als Sulfide gebunden, so daß aufgrund der geringeren Verfügbarkeit ihre toxische Wirkung sinkt.

Durch die Festlegung von Schwermetallen als Sulfide kann also trotz eines hohen Schwermetallgehaltes deren Toxizität im Sediment gering sein. Liegt der Wert des Verhältnisses von AVS zu SEM von Cadmium über eins, ist ein Überschuß von Monosulfidschwefel vorhanden. Es kann davon ausgegangen werden, daß Cadmium als Sulfid vorliegt und zusätzlich eingetragenes Cadmium ebenfalls sulfidisch gebunden werden kann. Bei einem Wert kleiner eins, liegt Cadmium aufgrund eines relativen Schwefelmangels in anderer Form vor, so daß die Bioverfügbarkeit und damit die Toxizität größer sein kann.

DI TORO et al. (1990) u. a. extrahieren AVS und SEM etwa 1 h mit kalter 6 N HCl, die ei-

Tabelle 7.4: Konzentrationen von Eisen des fünften und sechsten Schrittes aus der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) und aus dem Gehalt an Disulfid errechnet

Kern	Probe	Fe aus BFA		Fe entspr. S-Extraktion berechnet (DiS) [ppm]
		5. Schritt [ppm]	5. + 6. Schritt [ppm]	
ARS 3	7763	50	6338	1527
	7774	1486	11102	5506
	7775	1735	11884	5782
ARS 5 II	7789	4900	23756	20485
	7791	652	23634	14837
ARS 5 IV	8193	53	8022	9347
	8195	32	19518	28536
	8197	20	19039	30100
	8199	8	12490	20508

ne Säurestärke von 0,5 N HCl im Reaktionsgefäß ergibt (vgl. Abb. 5.3, S. 43). In dieser Arbeit werden die Monosulfide heiß extrahiert, um auch Greigit vollständig in der AVS-Fraktion zu erfassen. Die Schwermetallkonzentrationen der SEM-Fraktion erreichen daher zumeist die Werte des Gesamtaufschlusses. Dies bedeutet aber auch, daß diese Elemente relativ gut verfügbar sind.

Die für die Sedimente des Arendsees berechneten Werte weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich Standort und Zeitpunkt der Probennahme auf. Die AVS/SEM-Quotienten bewegen sich in einem Bereich von 1,0–3,2 ( $AVS_{seq}$ ) bzw. 4,6–39,5 ( $AVS_{sep}$ ). Die Sedimente des Arendsees können aufgrund des berechneten AVS/SEM-Verhältnisses als unbedenklich hinsichtlich ihres Gehaltes an Cd, Cu, Ni, Pb und Zn eingestuft werden.

Die SEM-Gehalte liegen deutlich höher als die Konzentrationen der organisch-sulfidischen Fraktion der BFA nach JAKOB et al. (1990). In mehreren Fällen übersteigen sie auch die weitergefaßte organisch-sulfidisch-residuale Fraktion (S. 90), z. B. Blei und Zink. Die hier angewendete heiße AVS-Extraktion erfaßt also nicht nur die sulfidisch gebundenen Schwermetalle, sondern auch weitere Bindungsformen. Zum einen löst sich die karbonatische Fraktion (Pb-Karbonat) auch bei kalter Extraktion, zum anderen hydrolisieren auch Tonminerale (deutliche Korrelation Al–Fe). Bei heißer AVS-Extraktion entspricht die Menge der meisten extrahierten Metalle, insbesondere der umweltrelevanten Elemente wie Blei und Zink, in etwa den Gesamtgehalten. Eine Toxizitätsbeurteilung aufgrund des Verhältnisses zwischen SEM und AVS, das auf den Ergebnissen der hier angewendeten Methode basiert, ist daher im Falle eines kritischen Metall/AVS-Verhältnisses durch Anwendung der kalten AVS-Extraktion zu überprüfen.

## 7.6.2 Metallbindungsformverteilung und Schwefel

An insgesamt neun Proben aus drei Bohrkernen des Arendsees wurden sowohl Schwefelspeziation als auch Bindungsformverteilung verschiedener Metalle bestimmt. Die Proben stammen durchgehend aus dem reduzierenden Milieu, wie ein Vergleich der Einteilung nach BERNER (1981) mit Daten der Schwefelspeziation und der Bindungsformanalyse bestätigt (Kap. 7.3.7, S. 69).

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Schwefelspeziation und der Bindungsform-

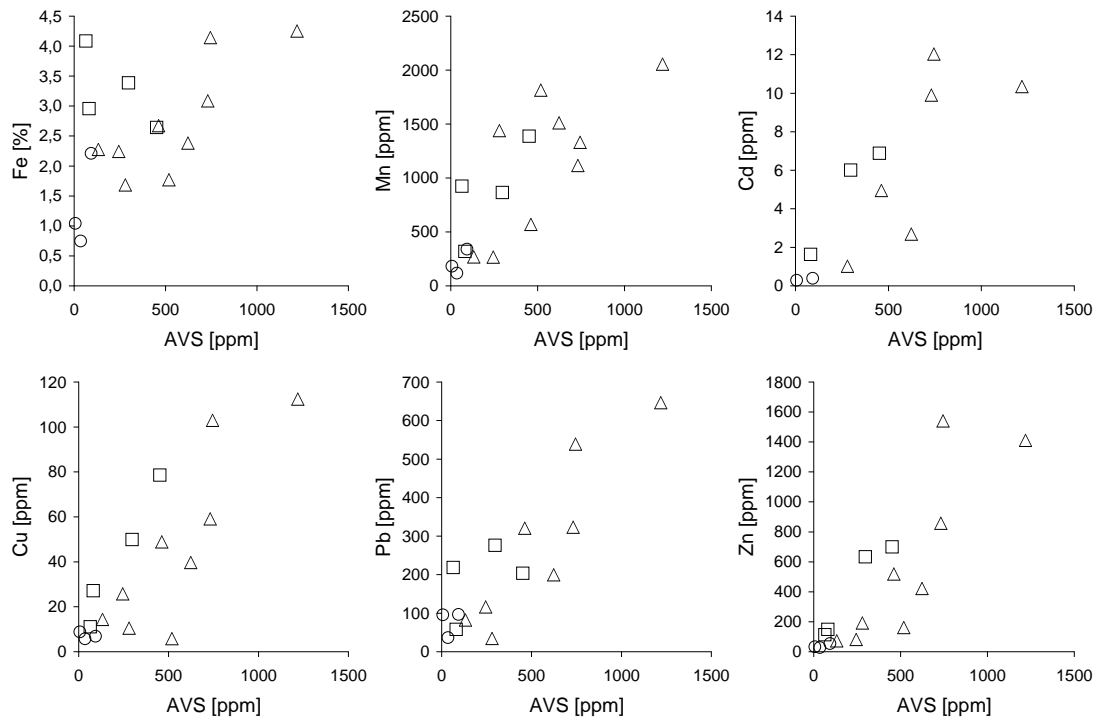


Abbildung 7.16: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von AVS und ausgewählten Elementgesamtgehalten (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

analyse soll am Beispiel von ARS 5 IV erläutert werden (#8193, 8195, 8197, 8199). Eisen liegt in diesen Proben hauptsächlich in der residualen Phase vor (55–81 % an  $\text{Fe}_{\text{sum}}$ , 7 969–19 486 ppm Fe). Sie beinhaltet refraktäre Verbindungen und wird daher zumeist als silikatische Phase gedeutet. Relativer und absoluter Gehalt nehmen in diesem Profil mit der Teufe zu. Die nächstgrößte Bindungsform des Eisens ist die weniger leicht reduzierbare Fraktion, deren Gehalt mit der Teufe absolut wie auch relativ abnimmt. Gut kristalline Oxide, z. B. Goethit ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zählen zu dieser Phase. Eisen in Form von leicht reduzierbaren Mineralisationen wie Eisenhydroxiden, z. B. Ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), besitzt in den untersuchten Abschnitten nur einen sehr geringen Anteil (0,4–0,8 % an  $\text{Fe}_{\text{sum}}$ ). Karbonatisch gebundenes Eisen ist in gewissem Umfang in den oberen zwei Proben anzutreffen, der relative Anteil nimmt aber mit der Teufe ab (11,6–1,0 % an  $\text{Fe}_{\text{sum}}$ , 156–1 669 ppm). Die übrigen Fraktionen erreichen nur noch Anteile unter 1 % und sind damit eher unbedeutend.

Daß in diesen Sedimenten aus dem reduzierenden Milieu auch in größerer Teufe noch oxidisch gebundenes Eisen vorliegt, ist auf die relativ hohe Stabilität der gut kristallinen Eisenoxide, z. B. Goethit, unter anoxischen Bedingungen zurückzuführen. Das Auftreten dieser Minerale ist also kein Indiz für den Redoxstatus (vgl. Kap. 3, S. 21).

Der Rückgang der oxidischen Phasen in den tieferen Profilabschnitten wird durch die Reduktion dieser Verbindungen verursacht. Aus dem sehr geringen Anteil der leicht reduzierbaren Phase läßt sich schließen, daß dieses oxidisch gebundene Eisen bereits frühzeitig umgewandelt wurde. Mit der Reduktion der Oxide sollte eine Zunahme der Eisensulfide gekoppelt sein, was

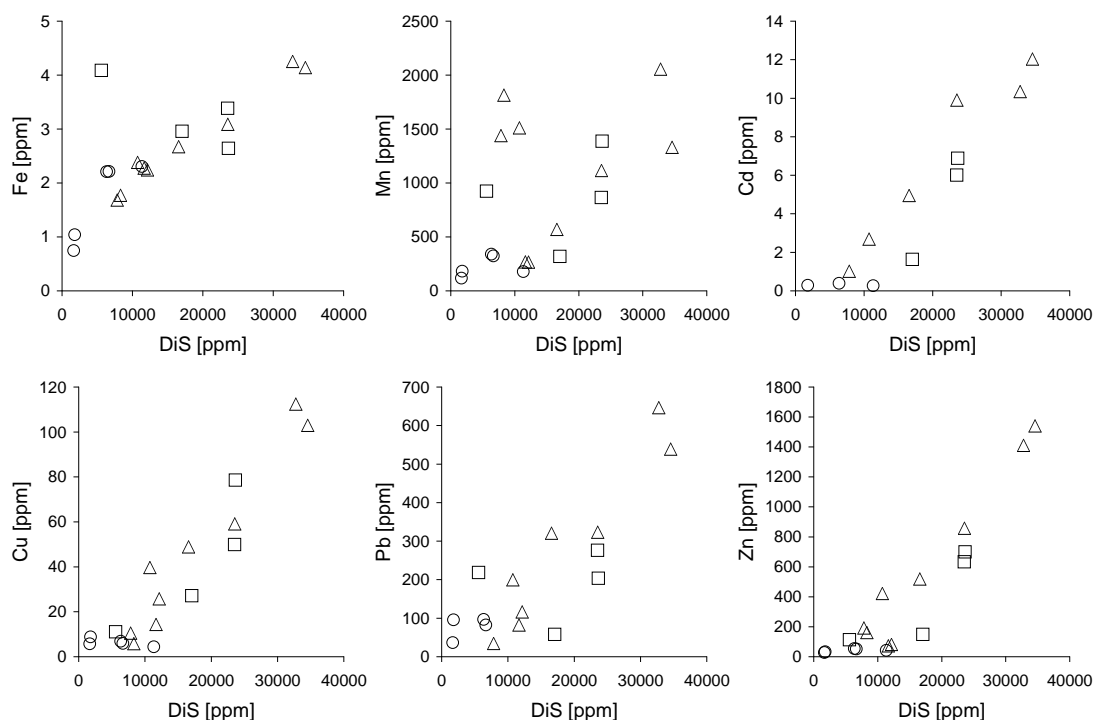


Abbildung 7.17: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von DiS und ausgewählten Elementgesamtgehalten (Kerne: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV)

aus den Ergebnissen der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) nicht abgeleitet werden kann.

Die bei der sequentiellen Elution extrahierte organisch-sulfidische Phase enthält äußerst wenig Eisen und nimmt sogar von 0,5 auf 0,1 % an  $\text{Fe}_{\text{sum}}$  bzw. von 53 auf 8 ppm mit der Teufe ab. Demnach läge so gut wie kein sulfidisch gebundenes Eisen vor. Dieses Ergebnis widerspricht den im Arendsee herrschenden Redoxbedingungen (Kap. 7.3.7, S. 69). Die geringen Werte der organisch-sulfidischen Phase sind zudem fragwürdig, da die sequentielle Schwefelextraktion hohe absolute Gehalte an reduzierten Schwefelspezies lieferte (DiS: 10 734–34 566 ppm S). Darüber hinaus nimmt der relative DiS-Anteil mit der Teufe zu.

Berechnet man den Pyritgehalt auf Basis der DiS-Konzentration, könnten in sulfidisch gebundener Form 9 347–30 100 ppm Fe als  $\text{FeS}_2$  vorliegen (Tabelle 7.4, S. 86). Diese Werte erscheinen im Vergleich mit den Gesamtgehalten 23 826–42 519 ppm  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  plausibel. Die relativen Anteile des berechneten, sulfidisch gebundenen Eisens reichen von 39 bis 73 % an  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  (39/67/73/66 % an  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ). Der Anteil des berechneten, pyritisch gebundenen Eisens würde dementsprechend deutlich mit der Teufe ansteigen als Folge der Umsetzung von oxidiertem zu reduziertem Eisen (ob. 39 % sulfid. Fe an  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ , unt. 66 % an  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ). In dieser Größenordnung nimmt entsprechend den Befunden der sequentiellen Extraktion auch die residuale Phase an absolutem und relativem Gehalt zu. Der Eintrag von silikatisch gebundenem Eisen sollte jedoch über die Zeit konstant bzw. infolge erhöhter Bodenerosion durch die Intensivierung der Landwirtschaft in den oberen Profilabschnitten gestiegen sein. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit muß ein Teil des Eisens daher den Sulfiden zugerechnet werden.

Das verwendete Wasserstoffperoxid im fünften Schritt der sequentiellen Extraktion nach

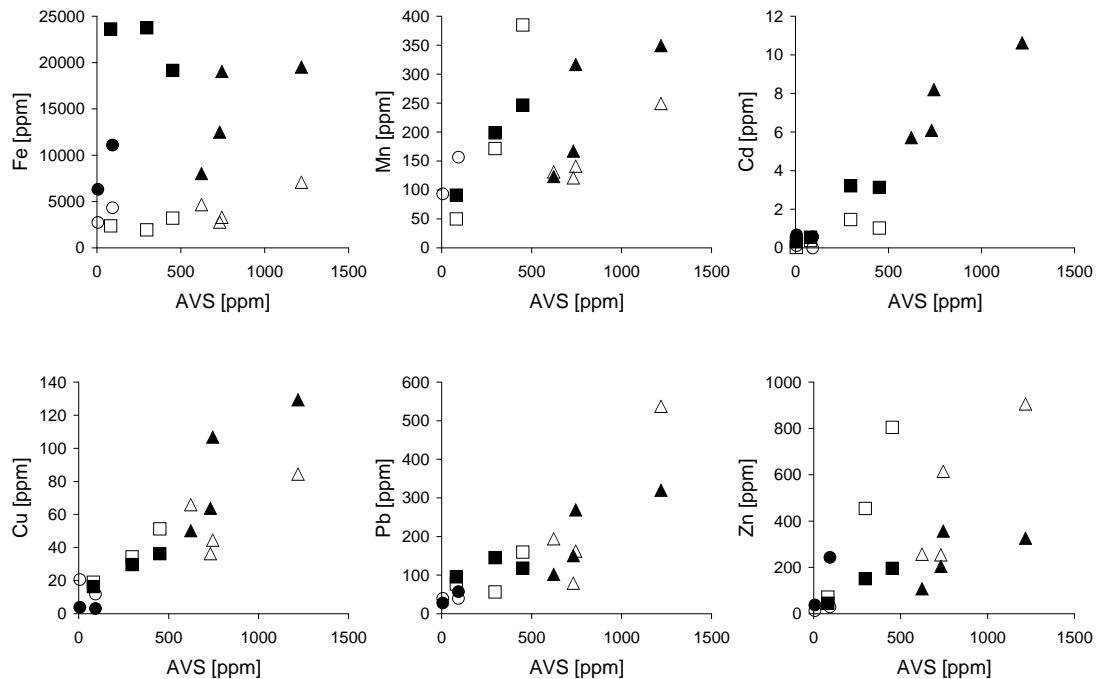


Abbildung 7.18: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von AVS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (oxidische Phase = 3. + 4. Schritt: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV; organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5. + 6. Schritt: ● ARS 3, ■ ARS 5 II und ▲ ARS 5 IV)

JAKOB et al. (1990) vermag also nicht die Eisensulfide zu oxidieren, so daß eine Verschleppung in die residuale Phase resultiert. Anzumerken bleibt, daß bei der vorliegenden Arbeit in Modifikation der üblichen Vorschriften, z. B. FÖRSTNER & CALMANO (1982), die  $H_2O_2$ -Behandlung wiederholt wurde, um die Aufoxidation der Sulfide zu gewährleisten.

Die Proben aus ARS 3 und ARS 5 II zeigen dieselbe Problematik. Zwar wurden in einigen Proben deutliche Gehalte von Eisen in der fünften Phase nachgewiesen, jedoch liegen auch hier diese Konzentrationen erheblich unter den aus DiS berechneten Eisengehalten (Tabelle 7.4). Darüber hinaus lassen die Werte aus der sequentiellen Elution für die sulfidische Phase eine klare Tendenz vermissen. Dagegen zeichnet der Verlauf der oxidischen Anteile die Reduktion der Eisenoxide recht gut nach (Abb. 7.22, S. 98).

Ein weiterer Hinweis auf die Unzulänglichkeit des Verfahrens hinsichtlich von Sulfiden ist die Bindungsformverteilung von Blei. In der organisch-sulfidischen Phase konnte Blei trotz der zahlreichen Belege für sulfidische Verhältnisse nur in sehr geringen bis nicht nachweisbaren Anteilen extrahiert werden. Jedoch nimmt analog zu Eisen in den Sedimenten von ARS 5 IV der Anteil der oxidischen Phasen mit der Teufe ab, während der residuale ansteigt. Bleisilikate kommen jedoch zumeist nur als instabile Verbindungen anthropogener Herkunft vor, so z. B. in Schlacken (BÜCKINS, 2000). Sie zerfallen rasch, so daß ihr relativer und absoluter Gehalt mit größerer Teufe abnehmen sollte. Der für den Arendsee festgestellte Befund von Bleisilikaten ist daher sehr unwahrscheinlich.

Neben eigenständigen Bleisilikaten ist auch der Einbau von  $Pb^{2+}$  in Feldspäten anstelle

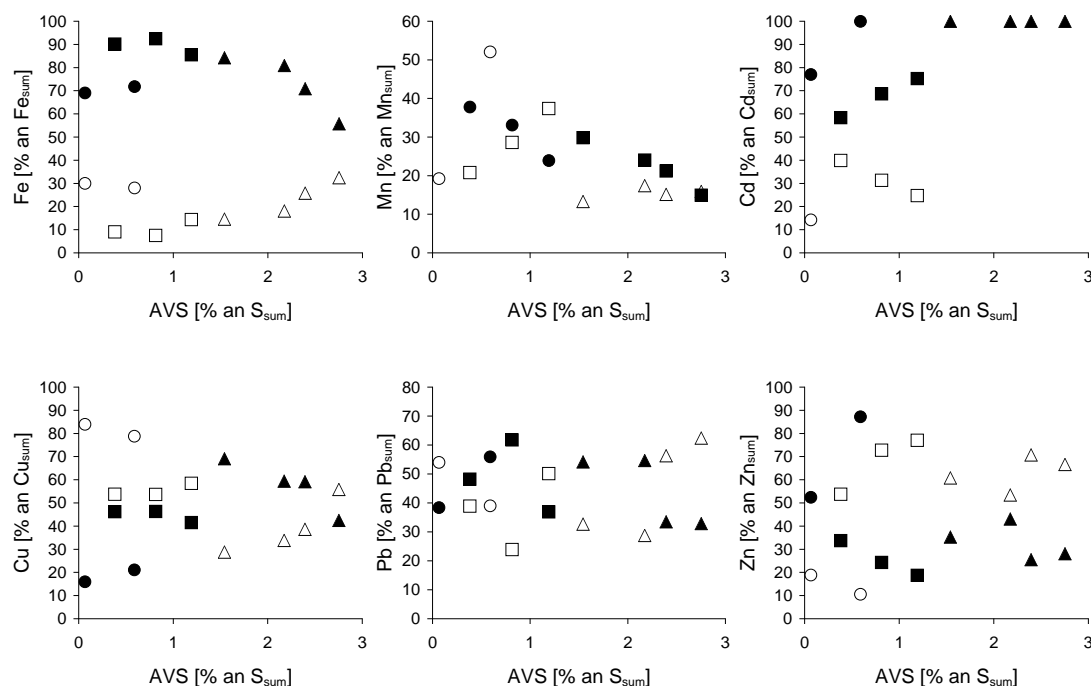


Abbildung 7.19: Gegenüberstellung der relativen Anteile von AVS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (oxidische Phase = 3.+4. Schritt: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV; organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5.+6. Schritt: ● ARS 3, ■ ARS 5 II und ▲ ARS 5 IV)

von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{K}^{+}$  möglich. Die Konzentration sollte dann über die Tiefe stabil bleiben, da dies einen geogenen Eintrag darstellen würde. Eine starke Veränderung des geogenen Bleieintrags in der relativ kurzen, betrachteten Sedimentationsgeschichte ist jedoch nicht zu erwarten. Bei dem in der residualen Phase extrahierten Blei handelt es sich also weniger um silikatisch gebundenes Blei als um Sulfide aus dem vorangegangenen Extraktionsschritt, die bei der sequentiellen Extraktion nicht aufgeschlossen wurden. Sulfidisch gebundenes Blei wird folglich erst in der residualen Fraktion erfaßt.

Der Vergleich der Bindungsformanalyse von Eisen und Blei mit der Schwefelspeziation zeigt bereits, daß sich das Verfahren der Bindungsformanalyse nach JAKOB et al. (1990) nur mit Einschränkungen für Sedimente aus dem reduzierenden Milieu eignet. Die dort bestimmte, sogenannte organisch-sulfidische Phase ist nur mit Vorsicht als eine solche anzusprechen. Die residuale Fraktion des Verfahrens umfaßt schließlich nicht nur stabil gebundene silikatische Metalle, sondern auch die umweltrelevanten Bindungsformen: die Sulfide.

Nachfolgend soll daher versucht werden durch die Verknüpfung von Gesamtanalyse, Bindungsformverteilung und Schwefelspeziation den Anteil der sulfidisch gebundenen Metallfraktion abzuschätzen.



### 7.6.3 Eisen

Die Sedimente in Kern ARS 5 IV enthalten zwischen 1,6 und 4,3 % Fe (ARS 3: 0,26–3,0 % Fe; ARS 5: 1,1–4,6 % Fe; ARS 5 II: 0,93–4,1 % Fe). Diese Werte liegen damit im Bereich zwischen typischen Eisenkonzentrationen von Sandsteinen (9 800 ppm) und Tonsteinen (47 200 ppm) (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961). Der Teufenverlauf entspricht weitgehend dem Muster der meisten betrachteten Elemente, z. B. von Schwefel. Während in Kern ARS 3 nur langsame Veränderungen auftreten und die Konzentrationen relativ gering bleiben, nimmt in den Sedimenten der Lokalität ARS 5 der Eisengehalt zur Oberfläche hin zu. Ein deutliches Maximum von über 4 % Eisen wird in etwa 18 cm Teufe erreicht. Im weiteren Verlauf nähern sich die Werte zwischen den Lokalitäten ARS 3 und ARS 5 wieder bei etwa 1,4 % Fe an.

Die Bindungsformverteilung wurde bereits im vorgehenden Abschnitt vorgestellt. Hier soll auf den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eisen- und Schwefelspeziationen eingegangen werden.

Der Eisengesamtgehalt ( $Fe_{tot}$ ) zeigt eine hohe positive Korrelation zu Disulfidschwefel in ARS 3 ( $r=0,89$ ) und ARS 5 IV ( $r=0,99$ ). Die Sedimente von ARS 5 II ergeben nach dem Korrelationskoeffizienten einen negativen Zusammenhang, der aber vor allem durch den auffallend hohen Eisengehalt einer Probe verursacht wird. Die übrigen Punkte liegen im Bereich von ARS 5 IV (Abb. 7.17, S. 88).

Eine Korrelation zwischen Monosulfidschwefel (AVS) und  $Fe_{tot}$  ist vorhanden, wenn auch im Falle von ARS 5 IV nicht so ausgeprägt ( $r=0,80$ ). In ARS 5 II kann keine Korrelation festgestellt werden. Die im Vergleich zu AVS sehr hohen DiS-Konzentrationen bestimmen jedoch das Verhältnis von Schwefel und Eisen. Die geringen AVS-Konzentrationen besitzen demgegenüber nur geringen Einfluß.

Trotz der Schwierigkeiten der Bindungsformanalyse (Kap. 6, S. 49) wurden mögliche Korrelationen zwischen den oxidischen Eisenphasen (Schritt 3 und 4;  $Fe_{3+4}$ ) bzw. der organisch-sulfidisch-residualen Fraktion ( $Fe_{5+6}$ ) zu DiS überprüft. Letztere wurde aus den Schritten fünf und sechs, also organisch-sulfidische bzw. residuale Phase, der Bindungsformanalyse zusammengefaßt, da das angewendete Verfahren, wie bereits geschildert, die Sulfide nicht im vorgesehenen Extraktionsschritt erfaßt. Sollte daher ein mehr oder weniger erheblicher Anteil von Eisensulfiden in der residualen Phase enthalten sein, müßte sich dies in einer positiven Korrelation von  $Fe_{5+6}$  zu DiS bemerkbar machen. Andererseits ist eine negative Beziehung von  $Fe_{3+4}$  zu DiS zu erwarten.

Das Punktdiagramm (Abb. 7.20, S. 93) zeigt unterschiedliche Ergebnisse für die drei Kerne. Der Vergleich zwischen den relativen Anteilen der Variablen belegt auch hier für ARS 5 IV eine deutliche Kovarianz von Eisen aus der oxidischen bzw. der organisch-sulfidisch-residualen Phase und Disulfidschwefel. Das Eisen aus dem fünften und sechsten Schritt ist mit DiS positiv und mit oxidisch gebundenem Eisen negativ korreliert. Die absoluten Gehalte zeigen für ARS 5 IV ebenfalls eine klare Tendenz. Hier nimmt die Konzentration der Eisenoxide mit steigendem DiS-Gehalt ab, während die organisch-sulfidisch-residuale Phase mit steigendem DiS-Gehalt zunimmt. Diese Veränderungen sind mit der Reduktion der Eisenoxide und ihrer Umwandlung in Disulfide im Verlauf der Diagenese zu erklären. In ARS 5 II sind keine gerichteten Veränderungen im Diagramm zu erkennen. ARS 3 zeigt eine positive Kopplung beider Fraktionen mit dem DiS-Gehalt, so daß auch hier kein ursächlicher Zusammenhang abzuleiten ist.

Zwischen AVS und Eisen aus der aufsummierten absoluten Konzentration aus fünftem und sechstem Schritt besteht in ARS 5 II und ARS 5 IV ein positiver Zusammenhang. Die übrigen

Punkte liefern keine Tendenzen, wie in Abbildung 7.18 (S. 89) zu sehen ist. Die relativen Anteile von organisch-sulfidisch-residualem Eisen korrelieren mit AVS dagegen negativ.

Allerdings korreliert auch AVS mit dem gleichzeitig gelösten Eisen ( $\text{Fe}_{\text{SEM}}$ ) nicht. Schwermetalle aus der SEM-Fraktion wie z. B. Cd, Cu, Pb und Zn, weisen erheblich bessere Korrelationen zu AVS auf. Dies zeigt die Bedeutung der Monosulfide als Schwermetallfalle.

#### 7.6.4 Mangan

Der Teufenverlauf von Mangan in Kern ARS 3 zeigt relativ geringe Veränderungen im Vergleich zu Lok. ARS 5. Der Mangangesamtgehalt ( $\text{Mn}_{\text{tot}}$ ) liegt in diesem Profil zwischen 28 und 341 ppm, wobei die geringsten Gehalte um 15–25 cm Teufe anzutreffen sind. Die Profile an Lok. ARS 5 weisen dagegen alle einen starken Konzentrationsanstieg ab 30 cm Teufe zur Oberfläche hin bis auf etwa 1 500 ppm auf. In den liegenden Horizonten nähern sich die Werte denen in Kern ARS 3 an (ca. 200 ppm Mn).

Die Bindungsformverteilung (Abb. 7.22, S. 98) zeigt in allen untersuchten Kernen einen hohen relativen Anteil der karbonatischen Phase (max. 60 %), wie entsprechend dem Redoxschema von BERNER (1981) zu erwarten ist (Kap. 3, S. 21). Der teilweise recht hohe relative Gehalt an adsorbiertem Mangan ist wahrscheinlich auf eine vorzeitige Erfassung von Teilen des karbonatisch gebundenen Mangans zurückzuführen. Die starke Bindung von Mangan an die karbonatische Phase spiegelt sich auch in der hohen Korrelation zwischen  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  zum Karbonatgehalt, deren Pearsonkoeffizienten zwischen 0,78 (ARS 3) und 0,99 (ARS 5 II) liegen.

Der mangelnde Zusammenhang zwischen  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  und DiS ( $r = 0,25\text{--}0,32$ ) bestätigt, daß nur selten Mangansulfide in reduzierenden Sedimenten gebildet werden, da dies sehr hohe Konzentrationen von Schwefelwasserstoff voraussetzt (Abb. 7.17, S. 88). Darüber hinaus besitzen die organisch-sulfidische sowie die residuale Fraktion geringere Anteile, so daß die mangelnde Korrelation von Mangan und reduziertem Schwefel nachvollziehbar ist. Zu AVS ergibt sich bei relativ breiter Streuung der Punkte eine gewisse, positive Korrelation ( $r_{\text{ARS3}} = 0,81$ ;  $r_{\text{ARS5II}} = 0,77$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = 0,94$ ). Diese Verbindung beruht auf der Konzentrationsabnahme von Mangan und AVS mit der Teufe, muß aber nicht ursächlich verknüpft sein.

Ähnlich wie bei Eisen für Kern ARS 5 IV ergeben sich für die absoluten Konzentrationen von Mangan sowohl zwischen DiS und den Manganoxiden (oxidische Fraktionen der BFA) als auch zwischen DiS und den Mangan-„Sulfiden“ (organisch-sulfidisch-residuale Fraktionen der BFA) positive Korrelationen (Abb. 7.20, S. 93). Die relativen Anteile der organisch-sulfidisch-residualen Fraktion korrelieren zu dem relativen Gehalt von DiS ebenfalls positiv. Hingegen kann nur für ARS 5 II aus der Verteilung der oxidischen Anteile von Mangan eine negative Korrelation zu DiS abgeleitet werden (Abb. 7.21, S. 94). In ARS 5 IV verändern sich die relativen Anteile der leicht und weniger leicht reduzierbaren Fraktionen mit der Teufe nur minimal. Sie weisen bereits in den oberen Horizonten mit 3 bzw. 13 % sehr geringe relative Anteile auf, so daß sich Veränderungen nur schwach ausprägen.

Die Abnahme des Anteils der Manganoxide mit zunehmender Teufe in den anderen Kernen beruht auf ihrer Reduktion unter den anoxischen Bedingungen in den Sedimenten des Arendsees. Mit steigendem Alter und anhaltend reduzierenden Bedingungen wird der Anteil der reduzierbaren Manganverbindungen geringer. Gerade Mangan ist, wie bereits in Kapitel 3 (S. 21) besprochen, ein redoxsensitives Element und damit ein guter Indikator für das reduzierende Milieu. Die Verminderung der Konzentrationen der oxidischen Phasen kann vor allem durch die geringeren Gesamtgehalte in größerer Teufe verursacht sein. Dieser Trend kann durch die Reduktion der Manganoxide hervorgerufen worden sein, da Mangan unter den herrschenden

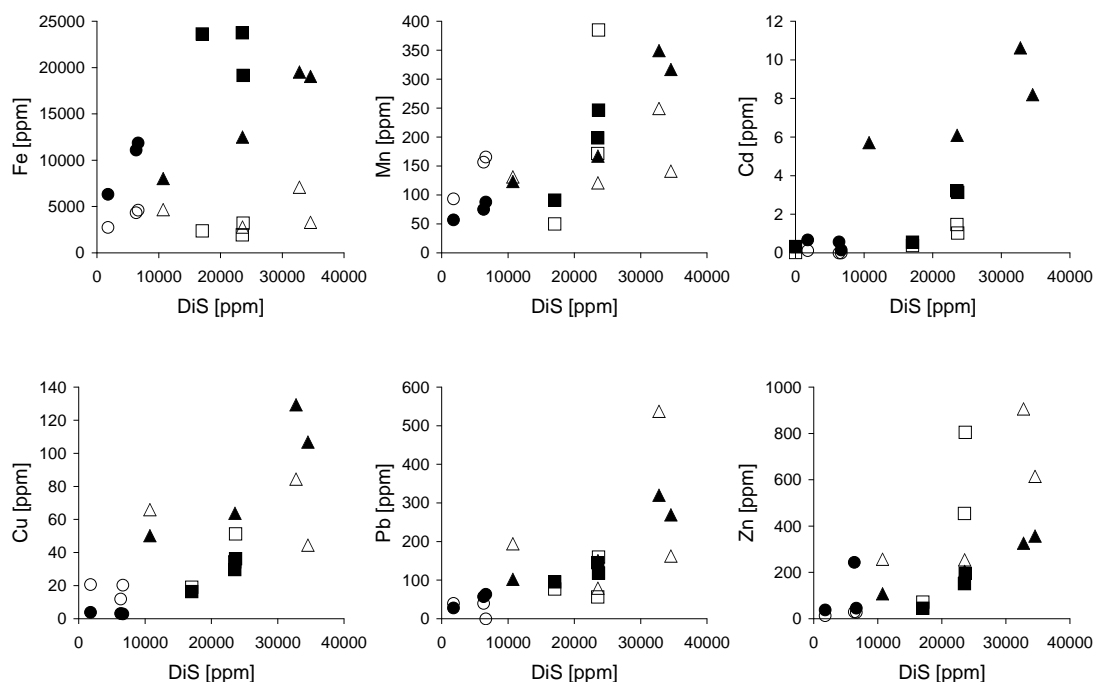


Abbildung 7.20: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von DiS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (oxidische Phasen = 3.+4. Schritt: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV; organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5.+6. Schritt: ● ARS 3, ■ ARS 5 II und ▲ ARS 5 IV)

reduzierenden Bedingungen mobil ist und mit dem Porenwasserstrom aus dem Sediment entfernt bzw. im Sediment verlagert werden kann. Der positive Zusammenhang in den Sedimenten des Arendsees zwischen organisch-sulfidisch-residualem Mangan und DiS kann durch eine Adsorption von Mangan an FeS-Phasen mit anschließender Pyritisierung erklärt werden (MORSE & LUTHER III, 1999).

Manganmonosulfid ( $\text{MnS}$ ) bildet sich nur unter sehr hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen, so daß eine Korrelation von Mangan zu AVS nicht ursächlich durch das Vorliegen von Mangansulfid gegeben sein muß. Die Korrelationsdiagramme zeigen für die absoluten Konzentrationen positive Zusammenhänge zwischen AVS und Mangansulfid, allerdings liegen keine entsprechenden negativen Trends zu den Oxiden vor. Die relativen Anteile ergeben unterschiedliche Entwicklungen in den einzelnen Kernen.

In Kern ARS 5 IV korrelieren AVS und simultan extrahiertes Mangan ( $\text{Mn}_{\text{SEM}}$ ) positiv, insofern zwei Proben mit abweichend hohen Mangangehalten herausgenommen werden (#8189, 8191;  $r=0,93$ ). Das Mangan der SEM-Fraktion stammt aber vor allem aus dem karbonatisch gebundenen Anteil, wie die BFA nahelegt (45–63 % an  $\text{Mn}_{\text{tot}}$ ;  $r_{\text{carb/SEM}}=0,96$ ). Die organisch-sulfidischen und die residualen Bindungsformen weisen nur geringe Anteile an  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  auf (5. Schritt: 7–16 %; 6. Schritt: 8–14 %). Die verbreitete Methode zur Extraktion von AVS und SEM erfaßt neben den Monosulfiden folglich auch andere Bindungsformen wie hier die Karbonate. Der Korrelation beider Variablen liegen aufgrund des dominierenden Mangankarbonatanteils eher die reduzierenden Bedingungen im Sediment zugrunde als die Bindung von Mangan an Sulfide. Aufgrund der Abfolge der Redoxprozesse in Sedimenten bildet sich vor dem Einset-

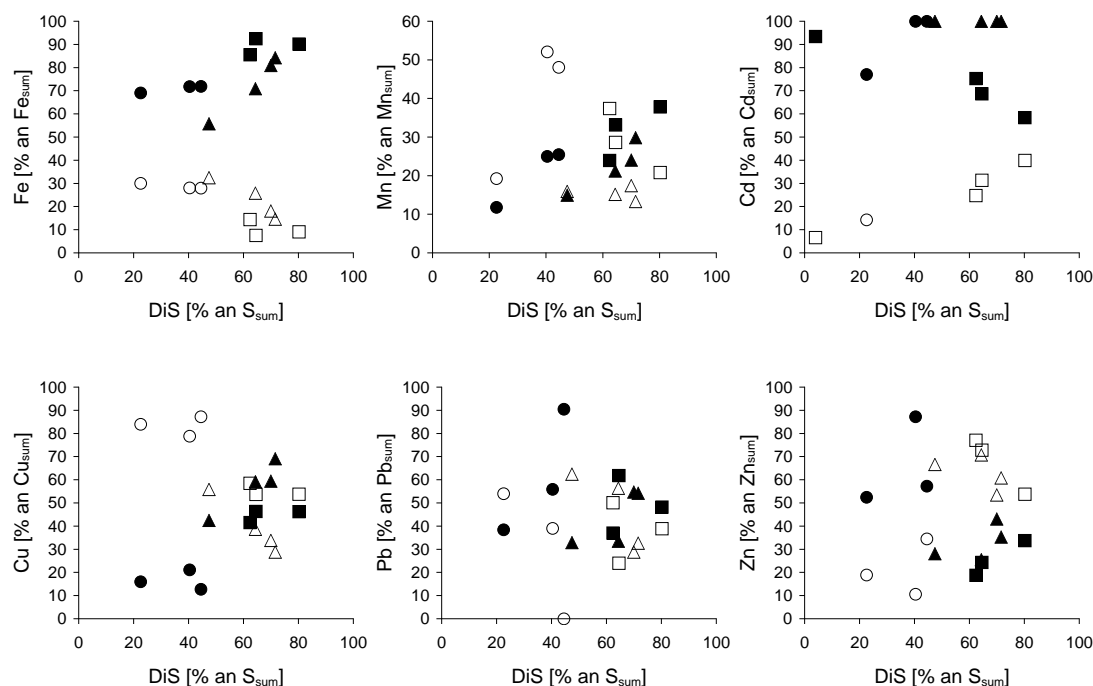


Abbildung 7.21: Gegenüberstellung der relativen Anteile von DiS und ausgewählten Elementen der Bindungsformanalyse (oxidische Phase = 3.+4. Schritt: ○ ARS 3, □ ARS 5 II und △ ARS 5 IV; organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5.+6. Schritt: ● ARS 3, ■ ARS 5 II und ▲ ARS 5 IV)

zen der Sulfatreduktion und damit der Entstehung von Schwefelwasserstoff Mangankarbonat, so daß ein Großteil des Mangans bereits festgelegt ist, bevor  $H_2S$  zur Bildung von Mangansulfiden zur Verfügung steht. Dementsprechend sind die dominierenden Manganmineralisationen unter reduzierenden Bedingungen nicht dessen Sulfide, sondern die Karbonate.

### 7.6.5 Blei

Blei tritt der Bindungsformverteilung zufolge vor allem in der residualen Phase auf (30–80 %; Abb. 7.22, S. 98). Diese Fraktion wird im allgemeinen mit silikatischen Verbindungen assoziiert. Im Falle von Blei sind Silikate zumeist auszuschließen, da Bleisilikate zum einen natürlich äußerst selten auftreten (BÜCKINS, 2000) und zum anderen als anthropogene Hochtemperaturmineralisationen in Hochofenschlacken anzutreffen und zudem recht instabil sind (Kap. 7.6.2, S. 86). Dies trifft auch auf den Arendsee zu. Eine Zunahme ihres Anteils mit der Teufe, also mit zunehmendem Alter und damit länger andauernden Diagenese Prozessen, ist daher unwahrscheinlich. Für die Sedimente des Arendsees können daher die Konzentrationen der residualen Phase den sulfidischen Bindungsformen zugerechnet werden.

Die eigentliche organisch-sulfidische Fraktion tritt trotz des festgestellten, anoxischen Milieus nur in wenigen Proben auf, z. B. in den Proben des Kerns ARS 3. Hingegen konnte in Kern ARS 5 IV so gut wie kein organisch-sulfidisch gebundenes Blei registriert werden (2–

3 ppm Pb;  $< 1\%$  an  $Pb_{\text{sum}}$ ). Die Phasen fünf und sechs dominieren zusammengenommen die Bindungsformverteilung von Blei (30–90 %). Die Bedeutung der sulfidischen Bindungsform zeigt Abbildung 7.22 (S. 98). Kern ARS 5 IV zeigt eine klare Abnahme der Bleioxide mit größerer Teufe, die dem Anstieg der sulfidischen, aber auch der karbonatischen Mineralisationen entgegengesetzt ist. Neben dem Auftreten von Bleioxiden bzw. an Fe-Al-Oxide gebundenem Blei liegt ein deutlicher Anteil in karbonatischer Bindung vor. In den Profilen ARS 3, ARS 5 und ARS 5 II wurde Blei auch in der adsorptiven Phase nachgewiesen.

Die Korrelationsanalyse belegt bereits für den Bleigesamtgehalt ( $Pb_{\text{tot}}$ ) einen starken Zusammenhang mit Schwefel.  $Pb_{\text{tot}}$  und  $S_{\text{tot}}$  weisen Pearsonkoeffizienten zwischen 0,81 und 0,87 für die Punkte ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV auf. Zu reduziertem Schwefel ist die Korrelation im Falle von ARS 5 IV noch stärker. AVS und  $Pb_{\text{tot}}$  korrelieren in ARS 5 IV deutlich positiv ( $r = 0,91$ ). In ARS 3 kann kein Zusammenhang zwischen beiden Variablen festgestellt werden ( $r_{\text{AVS}} = 0,20$ ;  $r_{\text{DiS}} = 0,48$ ).

Zwischen den Konzentrationen von DiS bzw. AVS und der oxidischen Bleiphase ist kein Zusammenhang ersichtlich. Die absoluten Gehalte von sulfidisch gebundenem Blei und AVS in ARS 5 IV korrelieren positiv ( $r = 0,86$ ; Abb. 7.18, S. 89). Die relativen Anteile sind dagegen eher ungeordnet verteilt. Die DiS-Fraktion weist in keinem Fall eine Korrelation zu den Bleiwerten der BFA auf. Entsprechende Bleidisulfide treten in der Natur nicht auf (SCHMIDT et al., 1975). Auch eine Pyritisierung von Blei ist aufgrund der Kinetik unwahrscheinlich, da Blei Monosulfide schneller bildet, als Eisen dies vermag (MORSE & LUTHER III, 1999). Der Zusammenhang zwischen Blei und DiS ist vielmehr als gemeinsamer Trend zu reduzierten Speziationen im Laufe der Diagenese zu deuten.

Die sulfidische Bindung von Blei in den Sedimenten des Arendsees zeigt sich auch in Abbildung 7.15 (S. 85). AVS und simultan extrahiertes Blei ergeben eine deutlich positive Korrelation ( $r = 0,89$ ).

### 7.6.6 Zink

Der Zinkgesamtgehalt ( $Zn_{\text{tot}}$ ) zeigt einen unterschiedlichen Teufenverlauf an Lok. ARS 3 und ARS 5. In ARS 3 verändert sich  $Zn_{\text{tot}}$  über das gesamte Profil kaum (8–64 ppm,  $\sigma$  37 ppm), wobei zwischen Maximum und Minimum nur wenige Zentimeter liegen. Lokalität ARS 5 weist dagegen deutlich größere Konzentrationsänderungen auf. Die Konzentrationen unterhalb 45 cm entsprechen denen von ARS 3. Innerhalb kurzer Zeit, etwa über 20 cm, wächst  $Zn_{\text{tot}}$  auf ein Maximum von 1 540 ppm in 16–18 cm Teufe an (# 8197). In den jüngeren Sedimenten ist der Zinkgehalt wieder rückläufig und liegt bei Werten unterhalb 500 ppm.

Aufgrund der minimalen Änderung von  $Zn_{\text{tot}}$  in ARS 3 ergibt sich keine Korrelation zur DiS-Konzentration (Abb. 7.17, S. 88). In ARS 5 II und ARS 5 IV besteht dagegen ein enger positiver Zusammenhang zwischen beiden Variablen ( $r_{\text{ARS5II}} = 0,86$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = 0,97$ ). Für AVS sieht das Diagramm ähnlich aus (Abb. 7.16, S. 87). Jedoch ergibt sich eine engere Korrelation in ARS 5 II ( $r_{\text{ARS5II}} = 0,97$ ;  $r_{\text{ARS5IV}} = 0,85$ ).

Die BFA für Lok. ARS 5 zeigt, daß mit größerer Teufe bzw. mit länger anhaltenden reduzierenden Bedingungen der oxidisch gebundene Zinkanteil rückläufig ist. Dies betrifft vor allem die weniger leicht reduzierbare Fraktion. Gleichzeitig findet ein Anstieg vor allem der residualen Zinkformen statt. In ARS 5 II nimmt der relative Anteil von 8 auf 45 % zu. Die organisch-sulfidische Fraktion verändert sich dagegen ungerichtet und nur mäßig (3–15 %). In Kern ARS 5 IV nimmt auch die Konzentration der residualen Phase zu. Sie steigt von 90 auf 292(179) ppm. In diesem Fall liegt die Vermutung nahe, daß es sich nicht nur um „echte“ resi-

duale bzw. silikatische Zinkmineralisationen handelt, sondern daß es sich ähnlich wie bei Blei um verschleppte Zinksulfide handelt. Echte Zinksilikaten sollten eine stabile Konzentration im Profil aufweisen, da sich das Liefergebiet im beobachteten Zeitraum nicht verlagert hat.

Wie bereits angeführt, wurden die Elementgesamtgehalte in ARS 5 IV nach einem Totalaufschluß mit Flußsäure bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde bei den übrigen Kernen Königswasser verwendet. Flußsäure vermag auch sehr stabile Silikate aufzulösen, so daß bei einem Vorliegen signifikanter Konzentrationen von Zink in silikatischer Bindung, die Konzentrationen in ARS 5 IV höher sein müßten als in den anderen Profilen von Lok. ARS 5. Ein Vergleich zwischen den Hintergrundkonzentrationen zeigt, daß keine erhöhten Werte festgestellt wurden. Der Zinkgehalt in 45–50 cm Teufe liegt in ARS 5 IV mit 59 ppm auf einem vergleichbaren Niveau wie in ARS 5 II (55 ppm). Es bleibt allerdings anzumerken, daß die Konzentration des sechsten Schrittes in den anderen Profilen mit größerer Teufe abnimmt, so daß offenbar nicht in jedem Fall Zinksulfide verschleppt werden.

In den XY-Diagrammen läßt sich ein negativer Zusammenhang zwischen den relativen Anteilen von DiS und oxidisch gebundenem Zink an Lok. ARS 5 ableiten. „Sulfidisches“ Zink (Schritt 5 + 6) nimmt gleichzeitig mit steigendem DiS-Anteil zu. Zu AVS ergibt sich für ARS 5 II ein entgegengesetzter Trend. Die Wertepaare von ARS 5 IV sind unkorreliert. Die Zinkkonzentrationen der BFA streuen relativ breit im DiS-Diagramm (Abb. 7.20, S. 93). Nur Zink-„Sulfid“ und DiS weisen in ARS 5 IV eine positive Beziehung auf. Ein Vergleich zwischen AVS und den Zinkoxiden bzw. -sulfiden liefert kein eindeutiges Ergebnis. So zeigt ARS 5 II sowohl zu den Zinkoxiden als auch den Zinksulfiden einen positiven Zusammenhang.

AVS und simultan extrahiertes Zink weisen in ARS 5 IV eine starke positive Korrelation auf ( $r = 0,95$ ; Abb. 7.15, S. 85), so daß die sulfidische Bindung von Zink an reduzierten Schwefel abgeleitet werden kann.

### 7.6.7 Kupfer

Der Gesamtgehalt an Kupfer ( $Cu_{tot}$ ) korreliert in den Profilen von Lok. ARS 5 positiv mit  $S_{tot}$  ( $r = 0,80$ – $0,91$ ). Dieser Zusammenhang zeigt sich auch zwischen  $Cu_{tot}$  und DiS in ARS 5 II und ARS 5 IV ( $r_{ARS5II} = 0,87$ ;  $r_{ARS5IV} = 0,97$ ). Der Kupfergehalt in ARS 3 variiert im Vergleich zu Schwefel nur in sehr geringem Maße (DiS: 1 632–11 313 ppm S; Cu: 4–9 ppm). Für AVS ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Werte von ARS 5 IV streuen jedoch etwas breiter.

Die Bindungsformverteilung von Kupfer wird von der weniger leicht reduzierbaren Fraktion dominiert. Jedoch zeigen die Sedimente von Lok. ARS 5 im Gegensatz zu den bisher besprochenen Elementen einen relativ hohen Anteil der organisch-sulfidischen Phase (5–36 %). Während in ARS 5 IV der relative Anteil etwa konstant bleibt, nimmt er in ARS 5 und ARS 5 II mit zunehmender Teufe ab. Der Vergleich zwischen den relativen Anteilen von DiS und Kupfer der BFA zeigt, daß Kupfer der 5. und 6. Phase positiv mit DiS korreliert, während oxidisch gebundenes Kupfer eine negative Tendenz aufweist. AVS korreliert in ARS 5 II sowohl mit „Kupfersulfiden“ als auch mit Kupferoxiden positiv. ARS 5 IV korreliert nur mit Kupfersulfiden negativ.

Kupfer gehört allerdings zu den Elementen, die sowohl in sulfidischer als auch in organischer Bindung vorliegen können. Aus dem rückläufigen Trend des organisch-sulfidischen Bindungsanteils in den Sedimentkernen läßt sich schließen, daß ein gewisser Anteil in der Fraktion organisch gebunden sein muß. Durch den Abbau organischer Substanz im Verlauf der Diagenese wird gleichzeitig Kupfer freigesetzt, so daß der Anteil der Fraktion geringer wird. Zwischen Kupfer des fünften Extraktionsschrittes und  $C_{org}$  ergeben sich für Lok. ARS 5

hohe Korrelationskoeffizienten ( $r = 0,95\text{--}0,98$ ). Im Vergleich dazu ist der Kupfergesamtgehalt deutlich schwächer korreliert ( $r = 0,54\text{--}0,81$ ).

Die Kupferkonzentration der SEM-Fraktion ( $\text{Cu}_{\text{SEM}}$ ) liegt etwas niedriger als  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  sowie etwas höher als die organisch-sulfidische Phase der Bindungsformanalyse. Daraus folgt zum einen, daß die Verfügbarkeit von Kupfer hoch ist, zum anderen, daß die SEM-Fraktion neben sulfidischen auch andere Bindungsformen des Kupfers enthält. Dennoch weist  $\text{Cu}_{\text{SEM}}$  zu AVS eine deutliche positive Korrelation auf (Abb. 7.15, S.85). Der Anteil der Kupfersulfide kann jedoch auch höher ausfallen, da die Extrahierbarkeit von Kupfer mittels HCl-Behandlung nach COOPER & MORSE (1998b) nur unvollständig sein soll. In Experimenten zeigten sie, daß CuS und  $\text{CuS}_2$  unabhängig von der Oberfläche nur zu maximal 24 % durch HCl-Extraktion wiedergewonnen werden konnten. Erst in Salpetersäure löst sich der Rest der Kupfersulfide. Die Kupfersulfide in den Sedimenten des Arendsees sind wahrscheinlich feinverteilt und feinkristallin, so daß die Reaktivität hoch ist.

### 7.6.8 Cadmium

Die Konzentrationen von Cadmium sind in den Sedimenten des Arendsees gering, so daß die Fraktionierung in die sechs verschiedenen Bindungsformen problematisch ist. Die Gesamtgehalte liegen in Kern ARS 3 bei max. 0,9 ppm Cd. In den Kernen von Lok. ARS 5 werden max. 12 ppm Cd erreicht.

In der sequentiellen Extraktion wurde Cadmium hauptsächlich in der organisch-sulfidischen sowie der residualen Phase nachgewiesen. Die residuale Fraktion enthält sehr wahrscheinlich wie auch bei den zuvor besprochenen Elementen verschleppte Sulfide. Nur vereinzelt tritt Cadmium in den übrigen Phasen auf. Diese Bindungsformverteilung beruht allerdings auf den geringen Konzentrationen, so daß die Diskussion der fraktionierten Anteile entfällt.

Cadmium der SEM-Fraktion entspricht weitgehend dem Gesamtgehalt in den Sedimenten von ARS 5 IV. Dies stützt die Vermutung, daß das in der residualen Phase nachgewiesene Cadmium nicht aus silikatischer Bindung stammt sondern vor allem aus verschleppten Sulfiden. AVS und simultan extrahiertes Cadmium korrelieren entsprechend Abbildung 7.15, wenn auch der Pearsonkoeffizient nur einen schwachen Zusammenhang bestätigt ( $r = 0,63$ ).

Das Vorliegen von sulfidisch gebundenem Cadmium zeigt sich auch in der deutlichen Korrelation zu  $\text{S}_{\text{tot}}$ , DiS und AVS. Beispielsweise liegt der Pearsonkoeffizient zwischen Cadmiumgesamtgehalt und DiS in Kern ARS 5 IV bei 0,97.

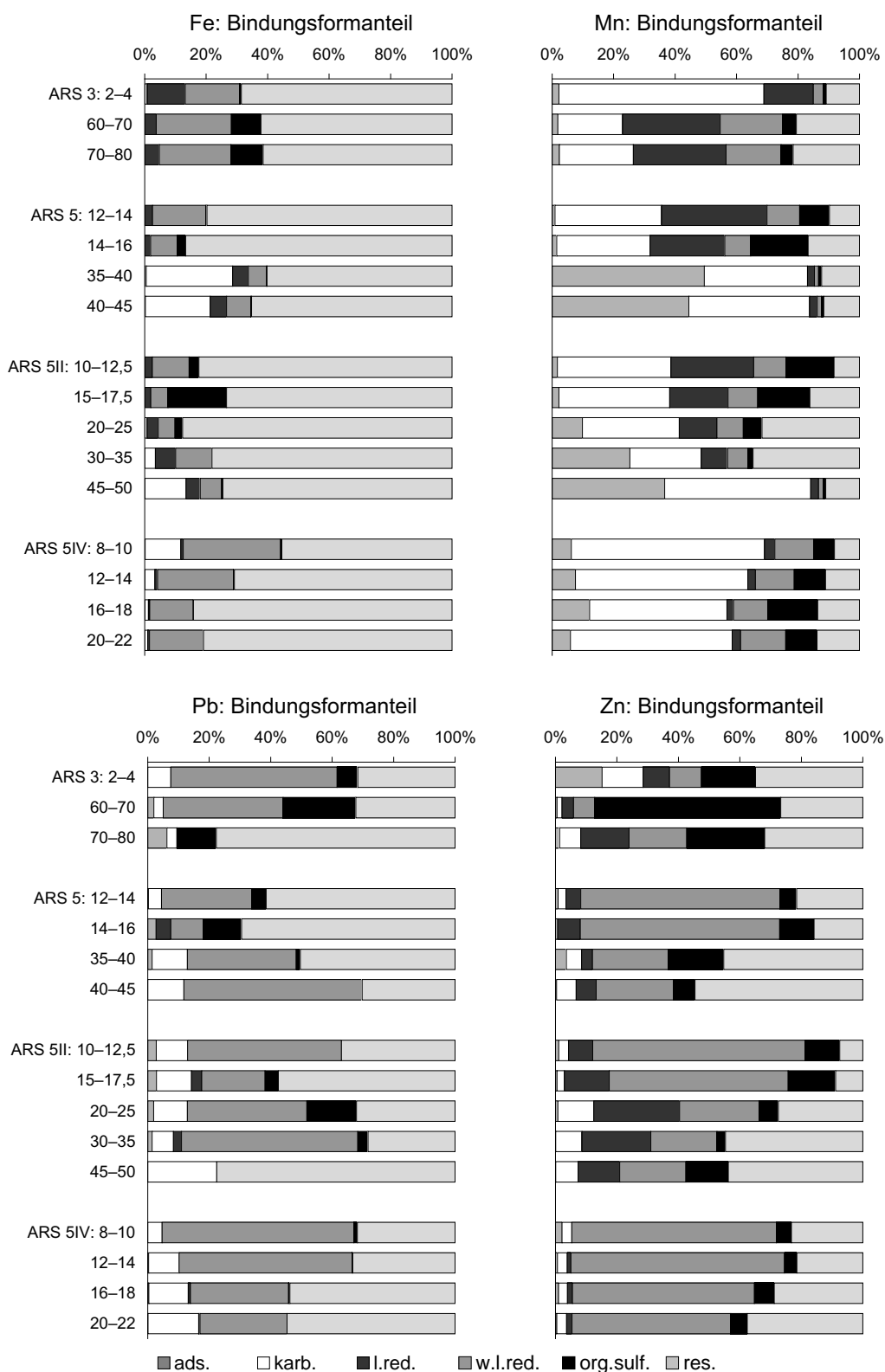


Abbildung 7.22: Bindungsformverteilung von Eisen, Mangan, Blei und Zink der Sedimente des Arendsees (Kerne: ARS 3, ARS 5, ARS 5 II und ARS 5 IV)



## 7.7 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse zum Arendsee

Der Arendsee, ein dimikter Hartwassersee in der Altmark östlich von Salzwedel, eutrophier- te in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts unter anderem durch die Abwassereinleitung der Stadt Arendsee. Die bisher durchgeführten Gegenmaßnahmen, nämlich Inbetriebnahme einer Kläranlage, Tiefenwasserableitung und Seekreideaufspülung, brachten keine deutliche Verbes- serung des Zustands.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 76 Proben aus vier Sedimentkernen mit Mächtigkeiten zwischen 50 und 160 cm geochemisch analysiert. Die Ergebnisse der Ge- samtgehalte zeigen die anthropogene Beeinflussung des Stoffhaushaltes unter anderem durch den Anstieg des Phosphorgehaltes ab einer Teufe von 25 cm bzw. etwa ab dem Jahr 1900. In gleichem Maß steigen auch die Schwermetallkonzentrationen im Sediment, wie dies am Bei- spiel von Zink gezeigt werden kann. Die geogene Hintergrundkonzentration liegt im Arendsee bei 60 ppm Zn. In Kern ARS 5 IV beginnt die Anreicherung von Zink in einer Teufe von 26– 30 cm mit 277 ppm und erreicht in einer Teufe von 16–18 cm ihr Maximum von 1 540 ppm. In jüngerer Vergangenheit sind die Schwermetallkonzentrationen wahrscheinlich bedingt durch verbesserte Reinhaltungsmaßnahmen wieder rückläufig. ARS 5 IV enthält in den obersten Ab- lagerungen nun noch etwa das 2,5fache des geogenen Hintergrundwerts.

Die Anreicherung umweltrelevanter Elemente beschränkt sich allerdings vor allem auf die Lokalität ARS 5 (= Kerne ARS 5, ARS 5 II, ARS 5 IV). Lokalität ARS 3 zeigt im Vergleich da- zu geringe Variationen. Ein unterschiedliches Alter der Ablagerungen kann hierfür jedoch nicht verantwortlich sein, da sich die Schichten über die Quotienten  $C_{org}$  zu  $S_{tot}$  oder auch  $C_{org}$  zu  $P_{tot}$  recht gut parallelisieren lassen. Die Differenzen werden wahrscheinlich durch unterschiedliche Sedimentationsbedingungen hervorgerufen. Die Sedimente an Lokalität ARS 3 weisen trotz der relativ geringen Distanz zu den übrigen Profilen (etwa 1 km) einen höheren Sandanteil auf, der durch Verdünnungseffekte für die geringeren Schwermetallgehalte zu einem gewissen Teil ver- antwortlich ist. Darüber hinaus läßt sich folgern, daß die Schadstoffe überwiegend partikulär in den Arendsee eingetragen werden und sich somit lokal begrenzt auswirken. Hier spielt der unebene Seeboden in der Ausbreitung der Schwebstoffe eine Rolle. Bei einem Transport über- wiegend gelöster Phasen sollte eine größere Übereinstimmung zwischen den Probenpunkten resultieren.

Das Sediment unterliegt wegen des hohen Eintrags von organischer Substanz einer star- ken Sauerstoffzehrung durch biologische Abbauprozesse, so daß anoxische Verhältnisse relativ schnell eintreten. Die Redoxbedingungen im Wasserkörper des Arendsees werden unter an- derem durch die Seegeometrie und die geographische Lage beeinflußt. Der See gehört zu den dimikten Gewässern und unterliegt daher zweimal im Jahr einer Holomixis. Während der Sta- gnationsphasen bilden sich im Hypolimnion anoxische Verhältnisse aus, so daß das Sediment des Arendsees auch oberflächennah einem reduzierenden Milieu unterliegt. Bedingt durch die starke Eutrophierung und damit einer schneller einsetzenden Sauerstoffmangelsituation im Hy- polimnion wurde zu Beginn der 70er Jahre Schwefelwasserstoff im Wasserkörper nachgewie- sen. Das sedimentäre Environment konnte anhand der Ergebnisse der Schwefelextraktion und der Bindungsformanalyse entsprechend dem Schema von BERNER (1981) eingeordnet werden. Schwefelextraktion und Bindungsformanalyse wurden an ausgewählten Proben durchgeführt. In diesen definieren die hohen Gehalte an Disulfidschwefel zusammen mit dem Vorkommen von Mangankarbonat ( $\varnothing$  40 % an  $Mn_{sum}$ ) und organischer Substanz das Redoxmilieu zum Zeit-

punkt der Probennahme als sulfidisch sowie durch den Nachweis von Eisenkarbonat (Siderit) in einigen Proben als methanisch.

Der Schwefelgesamtgehalt in ARS 3 liegt zwischen 0,05 und 1,8 % S ( $\bar{x}$  0,08 % S). Demgegenüber erreichen die Sedimente von Lokalität ARS 5 deutlich höhere Konzentrationen. Das Maximum erreicht 6,1 % S (12–14 cm). Der durchschnittliche Wert liegt bei 2,7 % S. Die Schwefelspeziesverteilung in den Sedimenten des Arendsees beruht auf dem mikrobiell gesteuerten Schwefelkreislauf, wie die Korrelation der relativen Anteile der Schwefelspezies zeigt. Infolge der langanhaltenden, reduzierenden Bedingungen dominiert Disulfidschwefel (DiS) deutlich in allen untersuchten Sedimenten. In Kern ARS 3 besitzt darüber hinaus auch die ASS-Fraktion, die überwiegend aus Sulfaten besteht, eine größere Bedeutung. Zwischen DiS und ASS ergibt sich aufgrund der mikrobiell katalysierten Sulfatreduktion eine negative Korrelation (relative Anteile:  $r_{\text{DiS/ASS}} = -0,93$ ). Die Clusteranalyse der relativen Schwefelspeziesanteile verdeutlicht die entgegengesetzte Entwicklung von DiS gegenüber den anderen Schwefelspezies. Daraus läßt sich schließen, daß während der Frühdiagenese der Sedimente eine Umsetzung verschiedener Schwefelverbindungen nach Disulfid erfolgt. Disulfidschwefel liegt vor allem in Form von Eisendisulfid vor, wie aus der hohen Korrelation von Eisen an DiS ( $r_{\text{ARS 5 IV}} = 0,99$ ) und dem hohen Eisengehalt in den Sedimenten geschlossen werden kann. Aufgrund des schwach sauren bis neutralen Milieus (pH 6,3–7,1) sollte dabei Pyrit über Markasit prädominieren. In Kern ARS 5, der röntgenographisch untersucht wurde (RDA), wurde Pyrit nachgewiesen.

Die Unterschiede im Korrelationsmuster zwischen relativen und absoluten Gehalten der Schwefelspezies gründen sich auf der anthropogen bedingten Veränderung des Schwefeleintrags und damit wahrscheinlich auch der Verhältnisse der primären, eingetragenen Schwefelformen zueinander.

Abweichendes Verhalten der einzelnen Sedimentkerne wird zum einen durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der Sedimente zwischen den Lokalitäten ARS 3 und ARS 5 verursacht, zum anderen spielen hier auch die ungleichen und teilweise unregelmäßigen Probenabstände eine Rolle. Gerade in ARS 3 wurden sehr große Abstände in Kauf genommen, um Sedimente mit einem relativ hohen Schwefelgesamtgehalt untersuchen zu können. Das hohe Alter der extrem tiefliegenden Proben bedingt darüber hinaus von den übrigen Proben stark abweichende Ausgangsvoraussetzungen und eine länger andauernde Diagenese zu Zeiten oligotropher bis mesotropher Bedingungen im See.

Basierend auf dem reduzierenden Milieu, dem hohen Anteil an Sulfidschwefel sowie den deutlichen Korrelationen zwischen Schwermetallen und reduziertem Schwefel war ein hoher Anteil sulfidischer Schwermetallmineralisationen zu erwarten. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) weisen allerdings Unstimmigkeiten der ermittelten Bindungsformen verschiedener Metalle gegenüber der Schwefelspeziation auf. In der organisch-sulfidischen Fraktion konnten Schwermetalle nur zu geringen Anteilen extrahiert werden und waren darüber hinaus nicht in allen Proben nachweisbar.

Ein klares Beispiel für dieses Problem stellt Blei dar. Der Bleigesamtgehalt ( $\text{Pb}_{\text{tot}}$ ) korreliert deutlich mit reduziertem Schwefel (ARS 5 IV:  $r_{\text{AVS/Pb}_{\text{tot}}} = 0,91$ ;  $r_{\text{DiS/Pb}_{\text{tot}}} = 0,95$ ). Auch Monosulfidschwefel und simultan extrahiertes Blei weisen einen hohen Korrelationskoeffizienten auf (ARS 5 IV:  $r_{\text{AVS/Pb}_{\text{SEM}}} = 0,89$ ). Die Bindungsformverteilung von Blei zeigt allerdings hohe relative Anteile der residualen Fraktion, teilweise mehr als 60 %, sowie hohe Anteile der weniger leicht reduzierbaren Phase. Hingegen treten Sulfide nur in einigen der untersuchten Proben auf. Die sulfidischen Bleiverbindungen wurden offenbar nicht in dem organisch-sulfidischen Extraktionsschritt aufgeschlossen, so daß eine Verschleppung in die anschließende,

residuale Phase sehr wahrscheinlich ist. Diese Fraktion wird im allgemeinen mit silikatischen Bindungsformen assoziiert. Da Blei jedoch nur in seltenen Fällen als Silikat auftritt, muß das in dieser Phase nachgewiesene Blei aus Sulfiden stammen.

Weiterhin legen die Berechnungen zur Ermittlung des theoretisch möglichen Gehaltes an Pyrit, dem häufigsten sulfidischen Mineral, über die gemessene Disulfidschwefelkonzentration ebenfalls nahe, daß die Metallsulfide nicht in dem dafür vorgesehenen Schritt des sequentiellen Elutionsverfahrens nach JAKOB et al. (1990) vollständig erfaßt werden. Hieraus resultiert eine Verschleppung in die abschließende, residuale Phase, in der durch den Einsatz von Flußsäure sämtliche verbliebenen Mineralisationen aufgeschlossen werden. Im Fall von Eisen ergibt erst die Addition der sulfidischen und der residualen Metallkonzentrationen in etwa die berechnete Pyritmenge.

Die dargestellten Probleme der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) gelten auch für andere ähnlich arbeitende Verfahren. Einschränkend ist anzumerken, daß die auftretenden Schwierigkeiten vor allem in Material aus dem anoxischen Milieu auftreten. Vollständig oxidierte Sedimente, die jedoch nach BERNER (1981) eher selten anzutreffen sind, sollten sich aufgrund des Fehlens sulfidischer Mineralisationen mit diesen Verfahren ohne derartige Probleme untersuchen lassen. Die Analyse reduzierter Sedimente bzw. solcher, in denen mit dem Auftreten von sulfidisch gebundenen Schwermetallen zu rechnen ist, sollte durch weitere Verfahren ergänzt werden. Eine einfache Möglichkeit stellt die Messung von Schwefel in den Eluatn der Bindungsformanalyse dar, so daß die Lösung von Schwefelverbindungen dokumentiert werden kann. Allerdings sind Minderbefunde von Schwefel zu erwarten, da sich die Monosulfide (AVS) unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzen.

Eine Ergänzung bietet die separate Extraktion von Monosulfiden mit der gleichzeitigen Erfassung von extrahierten Metallen, wobei hier als Einschränkung gilt, daß zum einen die Metallfraktion auch adsorbierte und karbonatische Phasen enthalten kann und zum anderen nur Monosulfide, aber keine Disulfide betrachtet werden. Um letztere in die Untersuchungen miteinbeziehen zu können, muß ein sequentielles Verfahren, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wurde, angewendet werden. Der deutlich höhere Mehraufwand ist aber nur bei Proben gerechtfertigt, in denen höhere Schwermetallsulfidgehalte zu erwarten sind.



## Kapitel 8

# Die Elbaue bei Wittenberge

### 8.1 Beschreibung und Entstehung der Aue

Das Untersuchungsgebiet „Haken“ ist Teil einer Elbaue bei Wittenberge, die zum Landschaftsschutzgebiet Aland-Elbe-Niederung gehört (Abb. 8.1, S. 104). Die Aue bildet das linke Ufer der Mittel-elbe zwischen den Stromkilometern 435 und 440, etwas unterhalb der Einmündung der Havel in die Elbe. Der Ort Wittenberge liegt auf der rechten Seite.

Die Elbe-Landschaft wurde durch die letzten zwei Eiszeiten – Saale und Weichsel – geformt. Aus der Saale-Eiszeit bis vor 130 000 a stammen Geschiebemergel im Untergrund. Während der Weichsel-Eiszeit bis vor 10 000 a wurden Kiese und Sande abgelagert. Am Ende der Weichsel-Periode schnitt sich die Elbe in ihre eigenen Sedimente, ohne sie jedoch vollständig auszuräumen. Diese Kiese und Sande bilden heute den Untergrund links und rechts der Elbe. Mit Beginn des Holozäns vor 10 000 a wurde die Sedimentation im Elbegebiet durch wechselnde Hochwasserstände bestimmt. Uferwälle entstanden aus Sanden, die sich zu beiden Seiten der Elbe ablagerten. In ruhigeren Abschnitten sedimentierte feinkörnigeres Material, aus dem die Auenlehme hervorgingen. Sie stehen in weiten Bereichen der heutigen Aue an. Nachfolgende Fluten erzeugten neue Rinnen, so daß aus der häufigen Umlagerung ein komplexer Aufbau des Untergrundes resultiert (Abb. 8.2, S. 105). Er besteht aus einer Mischung von Sanden, Auenlehm und rezenten Auenschlämmen. Im Gegensatz zu den Auenlehm besitzen die Auenschlämme einen hohen  $C_{org}$ -Gehalt und eine starke Anreicherung von Schwermetallen und organischen Verbindungen ( $> 5\% C_{org}$ ,  $> 500\text{ ppm Zn}$ ; SCHWARTZ et al., 2001). Auenlehm enthalten maximal  $2\% C_{org}$ . Die organikreichen, kontaminierten Schlämme sind eine Folge der Einleitung industrieller und städtischer Abwässer seit Ende des 19. Jahrhunderts.

Die Aue kann morphologisch in Wälle, Plateaus und Flutrinnen gegliedert werden. Erstere werden hauptsächlich aus Sanden aufgebaut. Auensand und Auenlehm in unterschiedlicher Mächtigkeit bauen die Plateaus auf. In den Flutrinnen lagerten sich in den letzten hundert Jahren bis zu 50 cm mächtige, rezente Schlämme ab. Die morphologischen Elemente der Aue rufen ein abwechslungsreiches Relief hervor, das im Bereich von  $-1,3$  bis  $+3,5\text{ m ü. MWL}^{(a)}$  liegt. Einige der Wälle im zentralen Bereich der Aue stellen Relikte eines Deiches aus dem 18. Jahrhundert dar. Das Luftbild des Untersuchungsgebietes „Haken“ zeigt einen Teil dieses alten Deiches, der durch den Bewuchs mit Bäumen deutlich hervortritt (Abb. 8.3, S. 106). Auf den Deichbau gehen auch einige der Senken zurück, z. B. die nördlich an den alten Deich anschließende

---

<sup>(a)</sup>MWL = Mittelwasserlinie; bezogen auf Pegel Wittenberge; entspricht 22 m ü. NN

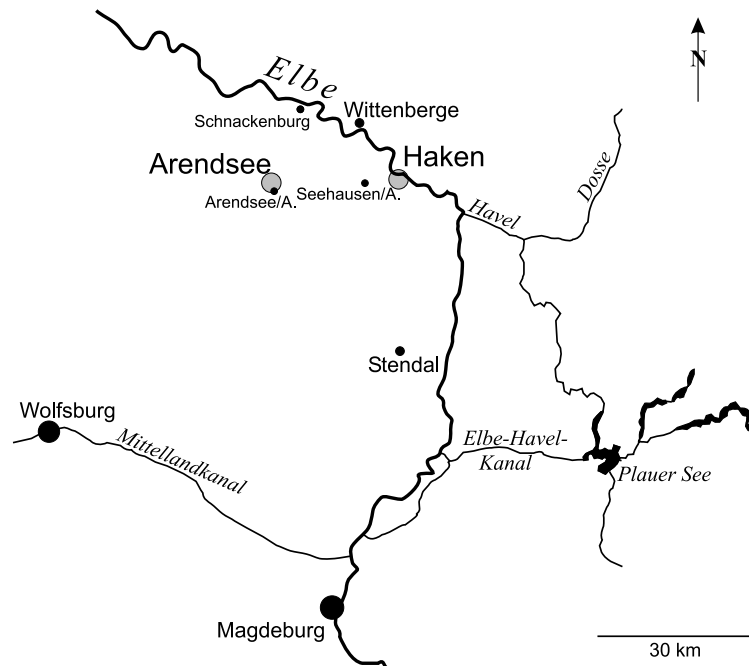


Abbildung 8.1: Lage der Arbeitsgebiete Arendsee und Elbaue (Haken; gekennzeichnet durch graue Kreise)

Rinne. Außerdem wurden die Wehle durch Entnahme von Baumaterial für die Deiche erweitert und vertieft. Zumeist handelt es sich aber um natürliche schmale und langgestreckte Senken, sogenannte Flutrinnen, von denen einige zu den Ausläufern des Hakens hin abfallen.

Die Aue bei Wittenberge wird regelmäßig überflutet. Hydrometeorologische Ereignisse wie z. B. die Schneeschmelzen im Winter und im Frühjahr sowie starke Regenfälle im Frühjahr und im Sommer verursachen die Hochwasserstände der Elbe (FRIESE et al., 2000). Die Hochwasserwahrscheinlichkeit ist im April hoch und im September niedrig (GRÖNGRÖFT, 1999). Das Relief beeinflusst die Überflutung der Aue stark. Die sandigen Uferwälle zu beiden Seiten der Elbe verhindern ein direktes Eindringen des Hochwassers auf der gesamten Länge. Der Wassereintritt erfolgt über die Altarme. Bei einem Pegelstand von 0,83 m ü. MWL strömt das Wasser zunächst über den östlichen Arm des Hakens in die Aue. Dies entspricht einer Wassermenge von  $1\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ . Durch das Hochwasser erhöht sich außerdem der hydrostatische Druck des Grundwassers. Der sandige Untergrund der Aue leitet das Wasser gut, so daß tiefliegende Bereiche wie Senken und abgeschlossene Altarme auch ohne direkten Kontakt mit der Elbe frühzeitig unter Wasser stehen. Bei weiter steigendem Pegelniveau ab 0,9–1,6 m ü. MWL der Elbe werden die Altarme überflutet. Das Wasser fließt in der Aue entgegengesetzt zur Fließrichtung der Elbe. Erst bei 1,3 m ü. MWL tritt die Elbe über einen flußaufwärts gelegenen Uferwall, so daß sich auch die Fließrichtung wieder umkehrt. Übersteigt der Wasserstand 1,6 m ü. MWL wird die gesamte Aue überflutet (FRIESE et al., 2000).

Die Schwankungen des Wasserstandes beeinflussen die chemischen Eigenschaften der Außenböden erheblich. In den wassergesättigten Sedimenten tritt durch den mikrobiellen Abbau organischer Materie rasch Sauerstoffmangel ein. Über verschiedene anoxische Stufen kommt es zur Sulfatreduktion (Kap. 3, S. 21).

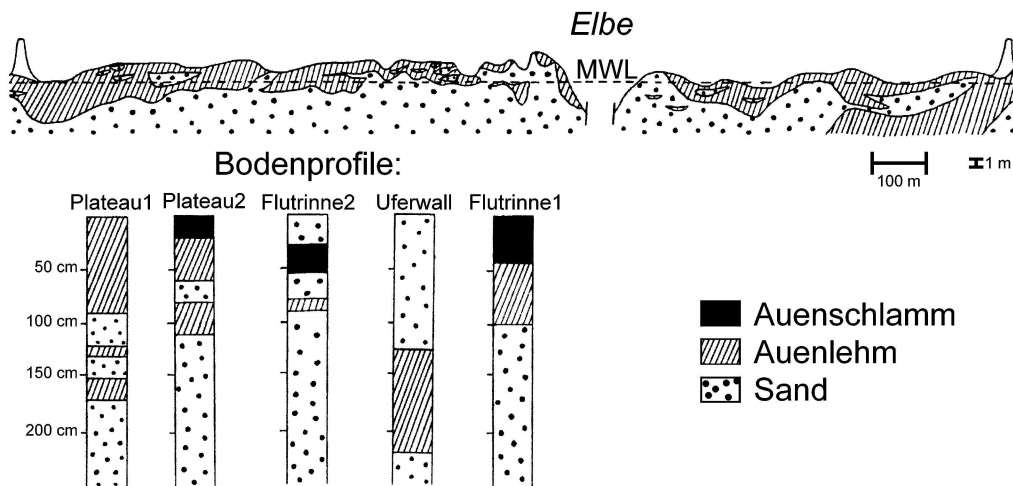


Abbildung 8.2: Profil durch das Untersuchungsgebiet (verändert nach FRIESE et al., 2000)

Durch die mitgeführte Fracht der Elbe werden während der Überschwemmungen Schadstoffe in gelöster oder partikulärer Form auf der Aue ausgebracht. Der überwiegende Teil wird an Partikel gebunden transportiert. Gleichzeitig findet auch eine Umlagerung von Bodenmaterial innerhalb der Aue statt. Darüber hinaus werden Stoffe in gelöster und komplexierter Form über das Grundwasser transportiert.

Die gesamte Aue wird landwirtschaftlich als Grünland bzw. Rinderweide genutzt. Vor der Wiedervereinigung diente das Gebiet zeitweise als Truppenübungsplatz der sowjetischen Armee.

## 8.2 Probennahme

Die Probennahme wurde Mitte Juni sowie ein weiteres Mal Mitte Juli 2000 nach Rückgang des Hochwassers erfolgreich durchgeführt. Die erste Probennahme im Juni 2000 diente der Auswahl geeigneter Lokalitäten. Die Aufnahme der Boden-/Sedimentprofile zeigte teilweise sowie vollständig reduzierte Horizonte.

Insgesamt wurden im Juli neun Profile aufgenommen und 41 Proben gesammelt. Sechs Punkte lagen zu diesem Zeitpunkt unter Wasserbedeckung (A–F) und zwei im trockengefallenen Bereich des Wehls (Abb. 8.3, S. 106).

Die Teilung der Kerne erfolgte jeweils direkt im Gelände. Alle Gefäße wurden mit Argon geflutet. Die einzelnen Bohrkern wurden während der Probenteilung mit Argon umspült, um eine Oxidation möglichst zu verhindern. Die kleinen Probengefäße wurden in größere ebenfalls mit Argon gefüllte Gläser verpackt und in Kühltaschen transportiert. Die Lagerung erfolgte dunkel im Kühlschrank bei 4 °C. Die Profile des Hakens wurden im Gegensatz zu denen des Arendsees entsprechend der gegebenen natürlichen Horizontierung beprobt. Besonders mächtige Schichten wurden weiter unterteilt (Tabelle C.1, S. 194).

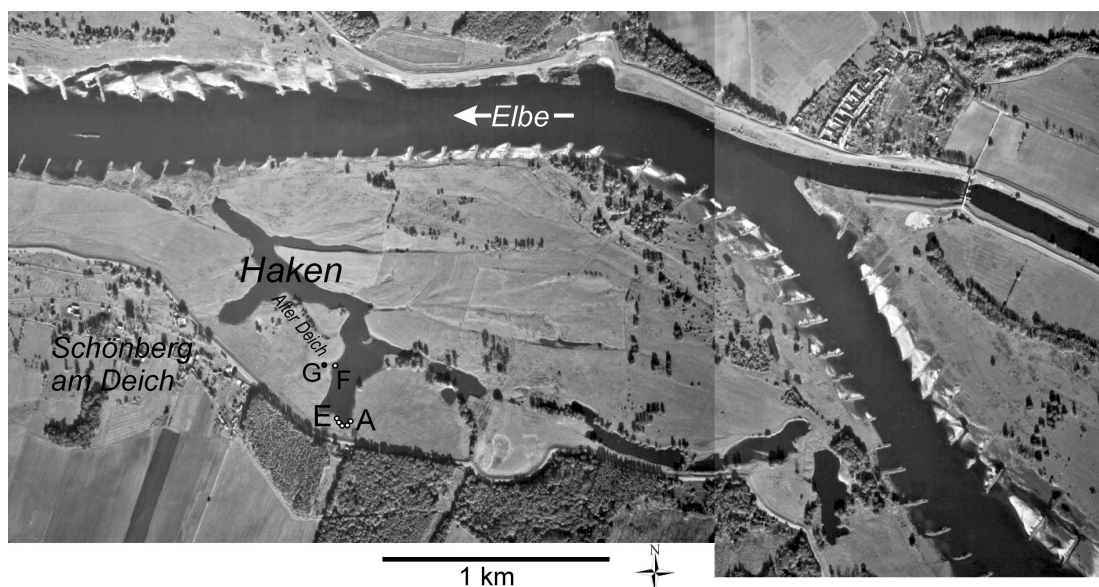


Abbildung 8.3: Lage der Probenpunkte an der Lokation Haken  
(Luftbild: UFZ Magdeburg, Abteilung Gewässerforschung)  
weiß = Entnahme unter Wasserbedeckung (A–F);  
schwarz = trockenengefallener Bereich (G)

## 8.3 Allgemeine Eigenschaften der Sedimente

### 8.3.1 Korngrößenverteilung

Die Sedimentprofile sind hinsichtlich der Körnung sehr variabel zusammengesetzt (Abb. 8.4, S. 107). Stark sandige Horizonte lagern im Wechsel mit eher bindigem Material. Zwischen den Lokalitäten herrschen trotz geringer Entfernung voneinander deutliche Unterschiede. Bis auf die Profile D und E enthalten die übrigen Profile mehr Feinkorn, wobei die obersten Horizonte die niedrigsten Anteile aufweisen. D und E besitzen dagegen durchgehend einen sandigen Charakter.

Diese Befunde entsprechen dem komplexen Aufbau des Untergrundes der Aue, wie in Abbildung 8.2 (S. 105) dargestellt. Die variable Korngrößenverteilung sowie die geringen  $C_{\text{org}}$ -Gehalte erlauben die Einordnung der Sedimente als Auenlehme und -sande.

### 8.3.2 Organischer Kohlenstoffgehalt

Die Feinfraktion der Sedimente des Hakens enthält Kohlenstoff fast ausschließlich in organisch gebundener Form ( $C_{\text{org}}$ : A–G: 0,53–7,10 Gew.-%,  $\bar{x}$  1,82 Gew.-%). Nur ein sehr geringer Anteil liegt karbonatisch gebunden vor ( $C_{\text{carb}}$ : A–G:  $\bar{x}$  0,09 Gew.-%). Dieser tritt nur sporadisch in den Profilen auf, so daß er wahrscheinlich durch feinste Bruchstücke von Muschelschalen hervorgerufen wird. In der Bindungsformanalyse von Kern B wurde eine entsprechend niedrige Konzentration an Calcium ermittelt ( $\bar{x}$ : 423 ppm Ca; 9 % an  $\text{Ca}_{\text{sum}}$ ).

Der Verlauf des  $C_{\text{org}}$ -Gehaltes in Abbildung 8.4 zeigt, daß sich die Profile nur in geringem Maß unterscheiden. Eine gleichförmige Tendenz ist im  $C_{\text{org}}$ -Anstieg in etwa 20 cm Teufe zu erkennen.



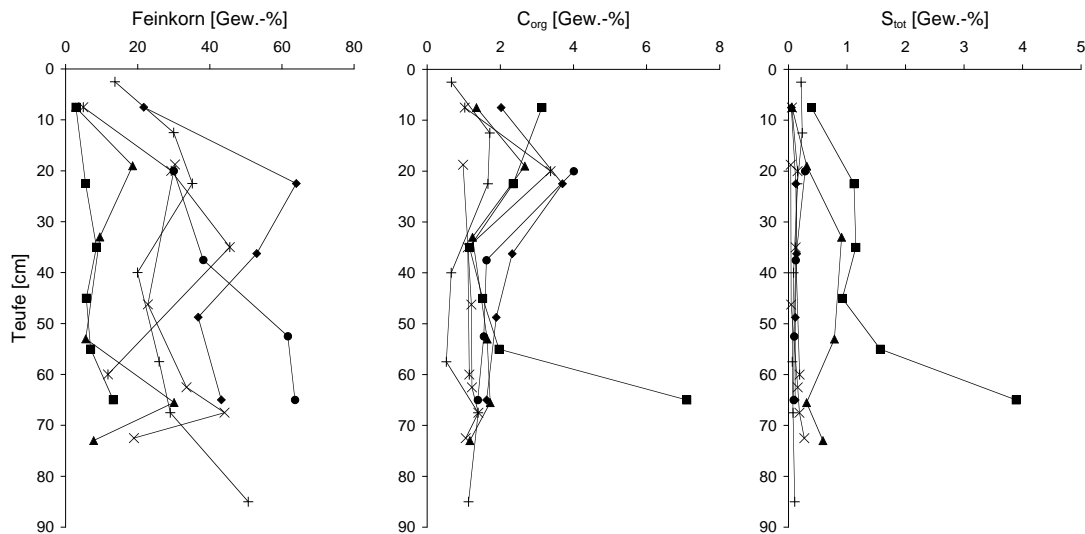


Abbildung 8.4: Gehalte von Feinkorn, organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) und Schwefel ( $S_{tot}$ ) in den Sedimenten Lokation Haken ( $C_{org}$  und  $S_{tot}$ :  $< 125 \mu m$ ; Legende: ● A, ◆ B, \* C, ▲ D, ■ E, + F, × G)

Die  $C_{org}$ -Konzentration ist relativ niedrig. Die Feinfraction ( $< 63 \mu m$ ) der Oberböden im Umfeld des Hakens enthält zwischen 2 und 15 Gew.-% C (VAN DER VEEN, 1998; VOGT, 2000). In Sedimenten aus dem zentralen Bereich des Wehls „Haken“ finden sich in der Fraktion  $< 20 \mu m$  in 0–25 cm Tiefe durchschnittlich 4,9 Gew.-%  $C_{org}$ . In den liegenden Schichten erreicht  $C_{org}$  maximal 8 Gew.-%, verringert sich jedoch mit zunehmender Tiefe wieder. Unterhalb von 100 cm liegt der Werte bei etwa 2 Gew.-%  $C_{org}$ . Der Karbonatgehalt beträgt durchschnittlich 0,7 Gew.-%  $C_{carb}$  (VOGT, 1999).

### 8.3.3 Acidität

An einem zusätzlichen, genommenen Kern zwischen Punkt A und B wurde der pH direkt vor Ort an der unbehandelten Probe in den einzelnen Horizonten bestimmt. Die bindigen Sedimente wurden mit aqua bidest versetzt. Die ermittelten Werte liegen im Bereich von 6,6 bis 7,1 und unterscheiden sich damit nur gering voneinander (Tabelle C.5, S. 197). Es ist ein schwacher Trend von schwach sauren zu neutralen Bedingungen in der Tiefe zu erkennen.

Die Oberböden im Umfeld des Hakens sind deutlich saurer. Der pH liegt zwischen 4,8 und 6,1 ( $\bar{\varnothing}$  5,5; VAN DER VEEN, 1998; VOGT, 2000). Neben einem allgemeinen Trend zur Versauerung von Böden kann der Unterschied zwischen den Sedimenten des Wehls und den Oberböden der umgebenden Aue durch Abweichung in der Methodik verursacht worden sein. Der pH der Sedimente wurde direkt im Gelände am frischen, naturfeuchten Material vorgenommen, während die Oberböden im Labor zunächst getrocknet und anschließend zur pH-Messung mit aqua bidest versetzt wurden. Hierbei kann die Oxidation von Sulfiden zur nachträglichen Versauerung führen.

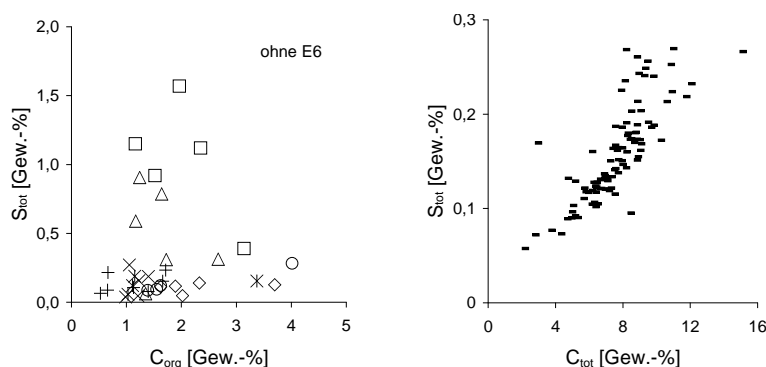


Abbildung 8.5: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von  $C_{org}$  und  $S_{tot}$  in den Sedimenten sowie  $C_{tot}$  und  $S_{tot}$  in den Böden der Elbaue (Lok. Haken; Legende: links:  $\circ$  A,  $\diamond$  B,  $*$  C,  $\triangle$  D,  $\square$  E,  $+$  F,  $\times$  G; rechts: - Böden aus VAN DER VEEN, 1998)

### 8.3.4 Redoxbedingungen

In der Elbaue schwankt der Wasserpegel stark im Laufe eines Jahres. Die Aue steht regelmäßig unter Wasser. Zum einen erreicht der Elbepegel ein Niveau, das über dem der Uferwälle liegt. Zum anderen steigt bei Hochwasser das Grundwasser, so daß weite Bereiche der Aue auch in größerer Entfernung zur Elbe durch Qualmwasser überschwemmt werden, welches reduzierenden Charakter hat. In den wassergesättigten Sedimenten bilden sich schnell reduzierende Bedingungen aus. Mit Rückgang des Hochwassers fallen die oberen Anteile der Sedimente trocken und können oxidieren. Mit dem Wasserpegel ändern sich also auch die Redoxbedingungen in den Sedimenten der Aue.

In sandigen Profilen sollte die Anpassung des Redoxmilieus schneller und vollständiger verlaufen als in bindigeren Sedimenten, da der Wasser- und Luftaustausch in letzteren eingeschränkt ist bzw. langsamer stattfindet.

Das Profil B des Hakens kann aufgrund des relativ hohen Anteils von Mangankarbonat (12–18 %, 23–49 ppm Mn) entsprechend dem Schema von BERNER (1981) als anoxisch bezeichnet werden (Abb. 8.14, S. 118). Der post-oxische Bereich wurde bereits überschritten, da Sulfidschwefel nachgewiesen werden konnte. Die Abnahme des Sulfat- und die Zunahme des Sulfidanteils zeigen, daß die bakterielle Sulfatreduktion bereits eingesetzt hat (AVS: B2  $\rightarrow$  B5; DiS: B2  $\rightarrow$  B4). Das Auftreten von karbonatisch gebundenem Eisen (Siderit) in B3–B5 läßt die Schlußfolgerung zu, daß in den unteren Horizonten des Profils Methanogenese stattgefunden hat.

Trotz deutlicher Hinweise auf reduzierende Bedingungen in den Sedimentprofilen ergibt sich keine durch Redoxänderungen bedingte Trennung von Mangan und Eisen. Mangan wird schneller reduziert bzw. reagiert schneller auf Änderungen des Redoxmilieus als Eisen, so daß Mangan eine größere Mobilität aufweist und aus dem Sediment entfernt werden kann, während Eisen in situ verbleibt. Dies sollte sich in einer mangelhaften Korrelation zwischen den beiden Elementen zeigen, wie es das XY-Diagramm der Gesamtgehalte in den Sedimente des Arendsees für Mangankonzentrationen größer 400 ppm zeigt. In der Feinfraktion der untersuchten Sedimente der Elbaue korrelieren aber Mangan und Eisen mit Ausnahme dreier Sedimente, die durch extreme Mangan- oder Eisengehalte gekennzeichnet sind (Abb. 8.6, S. 109). Weiterhin besteht auch in der Fraktion der simultan extrahierten Metalle (SEM) ein Zusammenhang zwischen beiden Metallen. Dies bezieht sich sowohl auf die Ergebnisse der sequentiellen als auch

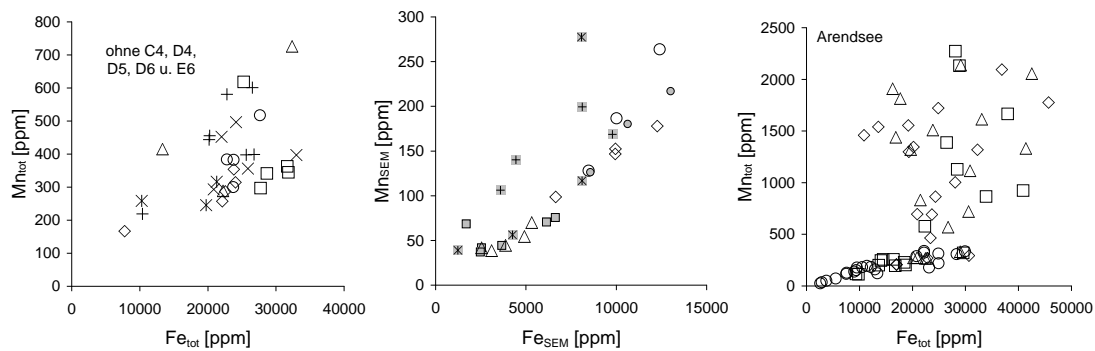


Abbildung 8.6: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von Eisen und Mangan der Feinfraktion (Gesamtgehalte: links), der simultan extrahierten Metalle der Gesamtprobe (SEM: sequentielles und separates (grau unterlegt) Verfahren: Mitte) in den Sedimenten des Haken und der Gesamtgehalte des Arendsees (rechts; Legende: Haken:  $\circ$  A,  $\diamond$  B,  $*$  C,  $\triangle$  D,  $\square$  E,  $+$  F,  $\times$  G; Arendsee:  $\circ$  ARS 3,  $\diamond$  ARS 5,  $\square$  ARS 5 II,  $\triangle$  ARS 5 IV)

der separaten Schwefelextraktion. Offenbar kann in den bindigen Sedimenten kein Austausch mit der Umgebung stattfinden, so daß reduziertes, eigentlich mobiles Mangan nicht entfernt, sondern an Ort und Stelle, z. B. als Mangankarbonat, wieder festgelegt wird.

### 8.3.5 Schwefelgesamtgehalt

Der Schwefelgesamtgehalt ( $S_{\text{tot}}$ ) der Fraktion  $< 125 \mu\text{m}$  ist in Abbildung 8.4 (S. 107) dargestellt. Es fällt auf, daß bis auf die Kerne D und E die meisten Sedimente relativ geringe Schwefelkonzentrationen aufweisen. In D und E beträgt der Mittelwert 1,00 Gew.-%  $S_{\text{tot}}$ , während er für die übrigen Punkte bei gerade 0,13 Gew.-%  $S_{\text{tot}}$  liegt (A, B, C, F, G: 0,04–0,28 Gew.-% S; D, E: 0,06–3,89 Gew.-% S).

Der Schwefelgehalt in den an den Haken grenzenden Oberböden liegt im Bereich von 0,06 bis 0,27 Gew.-% S in der Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  ( $\approx$  0,16 Gew.-%; VAN DER VEEN, 1998). Die Sedimente ( $< 20 \mu\text{m}$ ) aus dem zentralen Bereich Haken weisen höhere Werte auf. Nach VOGT (1999) sind in den oberen 15 cm durchschnittlich 0,72 Gew.-% S enthalten. In den liegenden Schichten weist das Profil von 105 bis 165 cm Teufe einen relativ geringen Schwefelgehalt von 0,15 Gew.-% auf. In den jüngeren Ablagerungen erfolgt ein Anstieg bis auf 1,19 Gew.-% S. Ab 20 cm geht der Schwefelgehalt jedoch wieder zurück. Die  $S_{\text{tot}}$ -Werte der Profile A–G liegen also im Bereich der bisher untersuchten Proben aus der Elbaue.

Die Entwicklung von  $S_{\text{tot}}$  verläuft in den einzelnen Profilen sehr unterschiedlich. Selbst nahe beieinander liegende Lokalitäten weisen voneinander abweichende Trends auf. Die meisten Probenpunkte zeigen aber eine Zunahme von  $S_{\text{tot}}$  mit der Teufe in den obersten Horizonten bis in etwa 20–30 cm (B, C, D, E).

In Kern A und F ist weitestgehend eine Abnahme mit der Teufe festzustellen, während an den übrigen Punkten die Gehalte weiter ansteigen oder stagnieren. Diese unterschiedlichen Entwicklungen beruhen sehr wahrscheinlich auf der häufigen Umlagerung und komplexen Genese der Auen-sedimente (Kap. 8.1, S. 103). Die variable Herkunft der Auenablagerungen verursacht neben den abweichenden Entwicklungen unterschiedlich hohe Schwefelkonzentrationen sowie uneinheitliche Zusammenhänge zwischen den Elementen. Darüber hinaus kann sich  $S_{\text{tot}}$  durch An- und Abreicherungsprozesse ändern. Unter der Voraussetzung anoxischer Bedingungen und

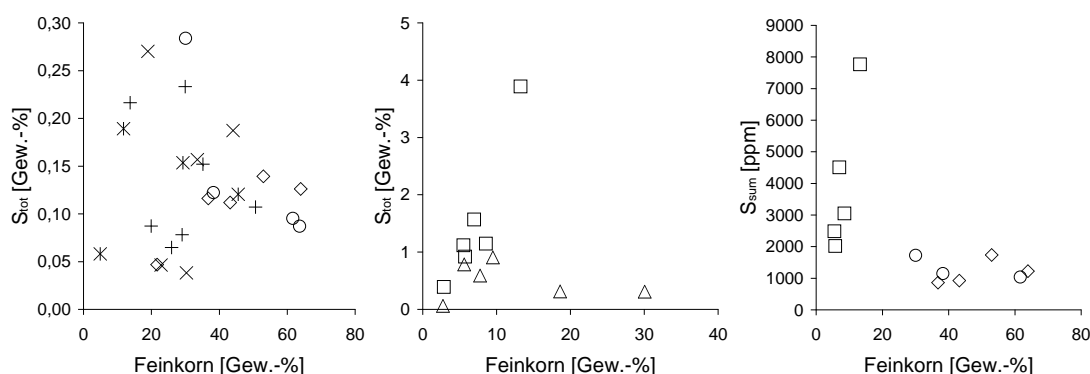


Abbildung 8.7: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von Feinkorn und  $S_{\text{tot}}$  bzw.  $S_{\text{sum}}$  in den Sedimenten der Elbaue (Lok. Haken; Legende: ○ A, ◇ B, \* C, △ D, □ E, + F, × G)

dem Abfließen der Sulfatreduktion kann eine Anreicherung von  $S_{\text{tot}}$  durch Fällung von Metallsulfiden erfolgen. Eine Abreicherung würde dementsprechend durch das Einsetzen oxidischer Bedingungen erfolgen, unter denen insbesondere frisch gefällte Sulfide oxidiert und das entstandene Sulfat mit dem Porenwasserstrom entfernt würde.

Die geringeren Konzentrationen in den oberen Lagen, etwa oberhalb 35 cm, widersprechen der allgemeinen Feststellung, daß seit der Industrialisierung ein Anstieg des Schwefeleintrags aus diversen anthropogenen Quellen stattgefunden hat (Kap. 2.1, S. 15). Die beobachtete Zunahme von  $S_{\text{tot}}$  mit der Tiefe in den Sedimenten des Haken ist daher vielmehr auf eine Anreicherung von Schwefel in den unteren Horizonten zurückzuführen. Dieser Trend ist eine Folge der Schwankungen des Grundwasserstands in der Elbaue, die einen häufigen Wechsel des Redoxmilieus bedingen. So werden beispielsweise in den sandigen Schichten des Kerns E diese Veränderungen schneller nachvollzogen als in den bindigeren Sedimenten anderer Profile. Ein länger anhaltendes reduzierendes Milieu ist daher auf die unteren Lagen beschränkt. Der obere Profilabschnitt und der enthaltene Schwefel wird häufiger oxidativen Phasen ausgesetzt. Dieser Schwefel, wahrscheinlich hauptsächlich Sulfat, ist mobil und wird im Porenwasser bei entsprechender Porosität durch Diffusion und Transport in die reduzierenden Bereiche geliefert, so daß er hier reduziert und in Form von Metallsulfiden, z. B. Pyrit, festgelegt werden kann.

Im Unterschied zu den Oberböden und den Sedimenten (VAN DER VEEN, 1998; VOGT, 1999,  $r = 0,79$  bzw.  $0,86$ ) korreliert hier  $S_{\text{tot}}$  im allgemeinen nicht mit  $C_{\text{org}}$  (B–D, F, G:  $r = -0,30$ – $0,38$ ; Abb. 8.5, S. 108). In Kern A und E ergeben sich zunächst höhere Korrelationskoeffizienten, die durch Ausschluß von Ausreißern geringer werden. So ändert sich z. B. in E der Pearsonkoeffizient von  $0,84$  auf  $-0,58$  nach Weglassung von E6. In den übrigen Sedimentprofilen liegt der Pearsonkoeffizient um  $0,3$ . Die deutlich höheren Schwefelgehalte in D und E beruhen also nicht auf entsprechend erhöhten  $C_{\text{org}}$ -Gehalten, wie auch die relativ gleichmäßigen  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen in der Feinfraktion aller Profile zeigen. Innerhalb der Feinfraktion aller Profile weist  $C_{\text{org}}$  relativ gleichmäßige Konzentrationen auf.

Entscheidender für die Höhe von  $S_{\text{tot}}$  scheint die Korngrößenverteilung der Sedimente bzw. davon abhängige Parameter wie z. B. die Durchlässigkeit (Anlieferung von Schwefel über Poren-/Grund-/Flußwasser) zu sein. Während D und E mit  $12$  bzw.  $7\%$  relativ niedrige Anteile der Fraktion  $< 125\ \mu\text{m}$  aufweisen, übersteigen die übrigen Profile diese Werte ( $23$ – $48\%$ ; H:  $88\%$ ). Eine konkrete, direkte Abhängigkeit der Schwefelkonzentration vom Feinkornanteil ist jedoch nicht gegeben, wie die zumeist niedrigen Korrelationskoeffizienten bzw. die Vertei-

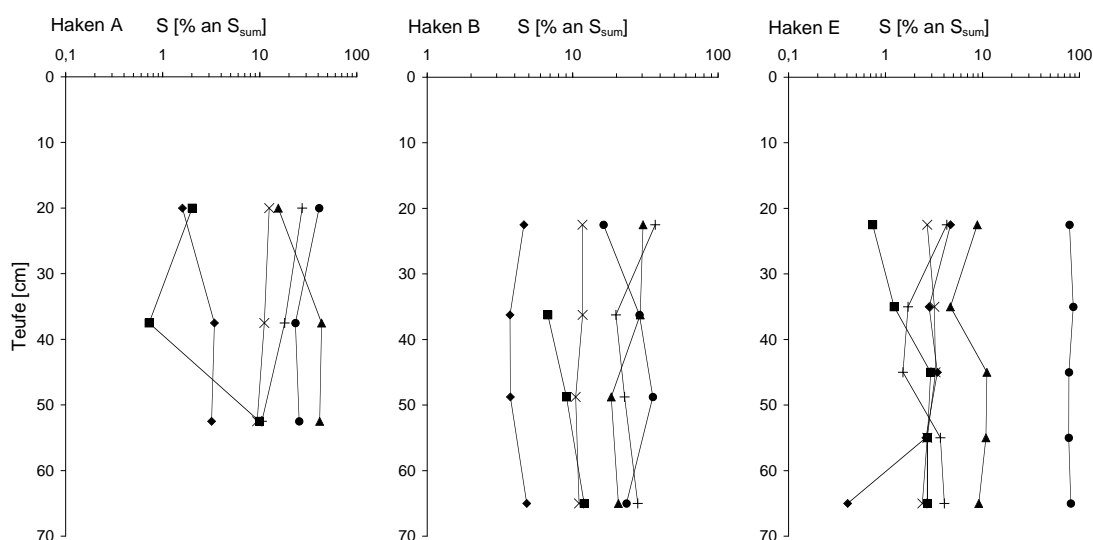


Abbildung 8.8: Schwefelspeziation in relativen Anteilen der Sedimente der Lokation Haken (Kerne: A, B und E; Legende:  $\blacklozenge$   $S^0$ ,  $\blacksquare$  AVS,  $\blacktriangle$  ASS,  $\times$  PolyS,  $\bullet$  DiS und  $+$   $S_{org}$ )

lung der Punkte in den XY-Diagrammen belegen (Abb. 8.7; S. 110). Hohe Korrelationskoeffizienten treten in A und E auf. Sie sind jedoch bei A negativ ( $r = -0,83$ ) und bei E positiv ( $r = 0,93$ ).

## 8.4 Schwefelspeziation

Die Schwefelspeziation des Hakens wurde an den Profilen A, B und E untersucht. Diese Kerne unterscheiden sich deutlich in ihrem Schwefelgesamtgehalt. Die Kerne A und B enthalten zwischen 863 und 1 733 ppm  $S_{sum}^{(b)}$  und somit nur etwa halb soviel wie E (2 024–7 771 ppm  $S_{sum}$ ). In der Feinfraktion ist dieser Unterschied noch ausgeprägter ( $S_{tot}$ : max.: A: 2 841 ppm; B: 1 384 ppm; E: 3,89 %). Aufgrund ihrer ähnlichen, allgemeinen Eigenschaften werden die Ergebnisse der Schwefeluntersuchungen von A und B gemeinsam diskutiert.

Die ermittelten Wiederfindungsraten liegen innerhalb eines weiten Bereiches. Ein Vergleich der Wiederfindungsraten erscheint hier nicht sinnvoll, da die Schwefelspeziation am unfraktionierten Material erfolgte, die  $S_{tot}$ -Konzentrationen jedoch auf fraktionierten Proben beruhen. Trotz der starken Abweichungen korrelieren  $S_{tot}$  und  $S_{sum}$  stark, wie die hohen Koeffizienten zwischen 0,97 und 1,00 zeigen.

Die Ausfällung von Sulfiden erfolgt auf Partikeloberflächen. Im vorliegenden Fall stellt diese Schwefelgruppe den höchsten Anteil an der Schwefelspeziation. Eine rechnerische Korrektur der Ergebnisse der Schwefelextraktion müßte daher nicht nur die Gewichtsanteile der Korngrößenfraktionen berücksichtigen, sondern auch die Oberflächengröße, um vergleichbare Resultate zu erzielen.

Der Anteil der Fraktion größer 125  $\mu m$  in E ist mit 90 % sehr hoch, so daß der Korngrößeneffekt besonders deutlich ausgeprägt ist. In A und B wirken sich die Unterschiede zwischen  $S_{tot}$  und  $S_{sum}$  nicht so stark aus, da die Proben mehr Feinkorn, geringere Schwefelkonzentrationen sowie eine geringere Dominanz von Sulfidschwefel aufweisen. Da eine Korrektur der

<sup>(b)</sup> $S_{sum}$ : S in Gesamtprobe;  $S_{tot}$ : S in Feinfraktion (< 125  $\mu m$ )

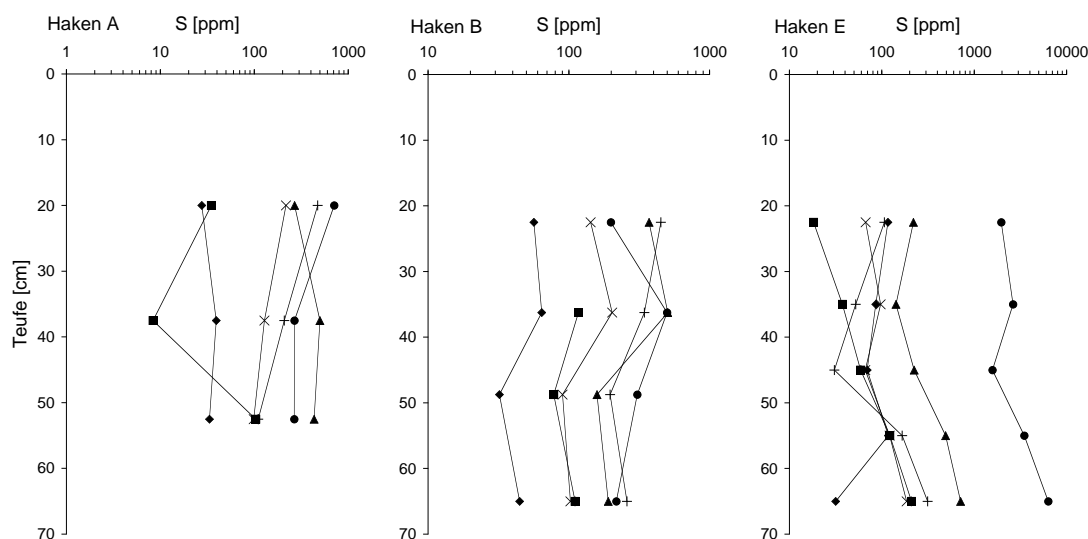


Abbildung 8.9: Schwefelspeziation in absoluten Gehalten der Sedimente der Lokation Haken (absolute Gehalte; Kerne: A, B und E; Legende:  $\blacklozenge$   $S^0$ ,  $\blacksquare$  AVS,  $\blacktriangle$  ASS,  $\times$  PolyS,  $\bullet$  DiS und  $+$   $S_{org}$ )

Ergebnisse mit den vorliegenden Daten nicht möglich erscheint, wird im Folgenden davon ausgegangen, daß die Schwefelextraktion vollständig war. Die Wiederfindungsraten werden also auch aus diesen Gründen in den folgenden Abschnitten nicht weiter berücksichtigt.

Die Redoxverhältnisse bzw. die Bedingungen für die Reduktion von Schwefel sollten sich im Vergleich zwischen A und B zu E deutlich unterscheiden. Der durchgehend sandige Charakter von E erlaubt eine gleichmäßigere Ausbildung von reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen über das ganze Substrat als dies in bindigen bzw. sandig-bindigen Wechsellagerungen möglich ist. In bindigen Sedimenten ist aufgrund des verminderten Porenwasserstroms mit einer langsameren Anpassung an veränderte Bedingungen zu rechnen. So können sich innerhalb eines Horizontes die reduzierenden Bedingungen erhalten, obwohl die Umgebung, z. B. durch Absinken des Wasserspiegels, bereits allmählich oxidiert wird. Es können sich auch sogenannte *micro-environments* ausbilden, die ein von der Umgebung abweichendes Redoxmilieu aufweisen (FRANCOIS, 1987). Dies erlaubt zwar die Reduktion von Schwefel auch unter insgesamt oxidierenden Voraussetzungen, über das ganze Sediment gesehen resultiert aber ein inhomogenes Bild der Schwefelspeziation. Die Wechsellagerung von sandigen und bindigen Horizonten ergibt aufgrund der unterschiedlichen Voraussetzungen ebenso ein inhomogenes Bild des Sedimentprofils, wie an der Schwefelspeziation von A und B zu sehen ist.

Die Ergebnisse der sequentiellen Schwefelspeziation wurden auch statistisch ausgewertet. Allerdings ist die Aussagekraft der Korrelationskoeffizienten begrenzt, da insbesondere Kern A nur drei Proben umfaßt. Neben den statistischen Werten müssen daher auch die XY-Diagramme beachtet werden.

#### 8.4.1 Lokation Haken A und B

Ein Vergleich der Diagramme der Schwefelspeziation von A, B und E zeigt deutliche Unterschiede sowohl mit Blick auf die Höhe der absoluten Gehalte als auch auf die Entwicklung der Gehalte über die Teufe. Wie bereits zuvor erläutert, prägen sich die an den betrachteten Loka-

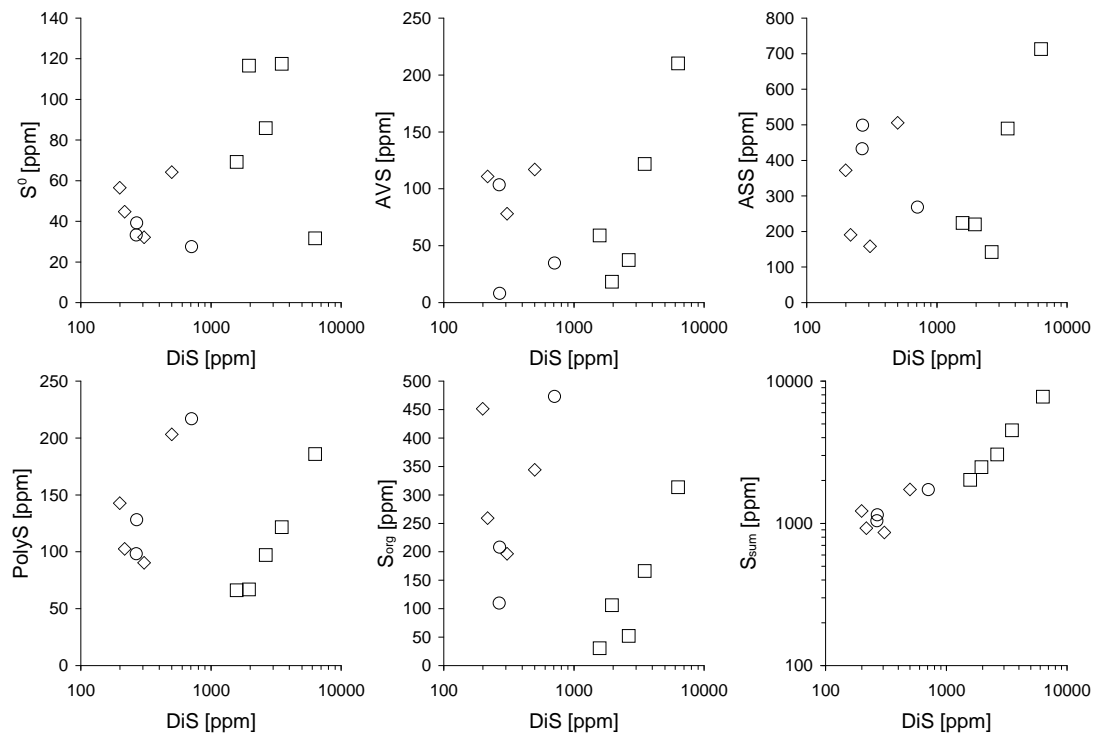


Abbildung 8.10: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von DiS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (Kerne: ○ A, ◇ B und □ E)

litäten voneinander abweichenden Korngrößenspektren bzw. die davon abhängenden Faktoren wie Schwefelnachlieferung und Redoxmilieu aus. Während in Kern E Disulfidschwefel eindeutig dominiert, findet in A und B keine klare Differenzierung der Schwefelspeziation statt. Auswirkungen auf die Assoziation von Schwermetallen mit Schwefel sind zu erwarten.

Die absoluten Konzentrationen sowie die relativen Anteile der einzelnen Schwefelspezies liegen in A und B im Vergleich zu E vergleichsweise dicht beieinander (Abb. 8.8 u. 8.9, S. 111 u. 112). Die Fraktionen ASS, DiS und  $S_{\text{org}}$  sind in etwa gleich starkem Maß vertreten, so daß die Verbreitung der übrigen Schwefelspezies ( $S^0$ , AVS, PolyS) dementsprechend gering ist (A: ASS 16–43 %, DiS 23–41 %,  $S_{\text{org}}$  11–27 %; B: ASS 18–30 %, DiS 16–36 %,  $S_{\text{org}}$  20–37 %).

In Kern B verändern sich die relativen Anteile der Schwefelspezies gerichtet über die Teufe. Die Veränderungen können durch biologische und diagenetische Prozesse erklärt werden. Bedingt durch die bakterielle Sulfatreduktion nimmt ASS generell mit der Teufe ab, entsprechend zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten zu AVS sowie zu DiS. Der Zusammenhang zwischen den relativen Anteilen von ASS und DiS wird durch die Korrelationsanalyse bestätigt (B:  $r_{\text{ASS/DiS}} = -0,63$ ; Abb. 8.11, S. 114).

Als möglicher Faktor für die Beeinflussung der Schwefelspeziation bzw. des DiS-Anteils in diesen Sedimenten ist der Feinkornanteil zu nennen. In Abbildung 8.11 (S. 114) ist die Kovarianz von DiS- und Feinkornanteil in den Kernen A und B zu erkennen. Horizonte mit einem niedrigen Sandgehalt enthalten einen deutlich höheren DiS-Anteil als solche mit ausgeprägt sandigem Charakter. Das gesamte Profil E weist einen gleichmäßig hohen Anteil der Kornfraktion  $> 125 \mu\text{m}$  auf, so daß der Einfluß hier nicht geklärt werden kann. Allerdings befinden sich die Wertepaare etwa in Verlängerung der Trendlinie von A und B und bestätigen somit die dargestellten Befunde.

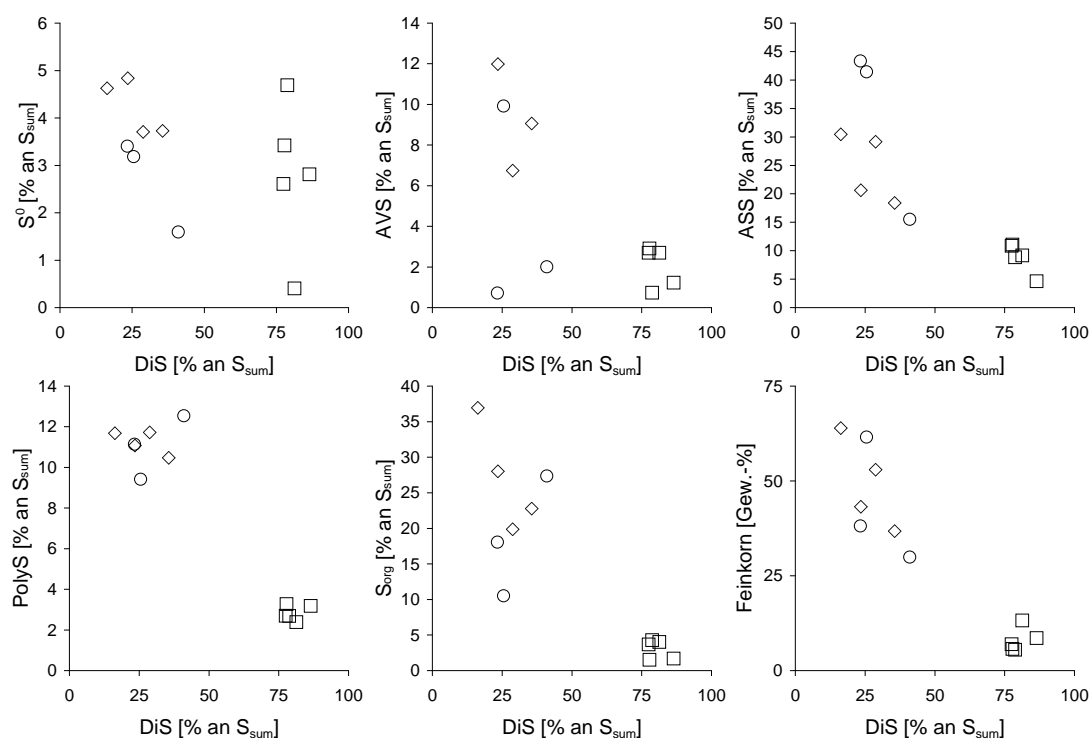


Abbildung 8.11: Gegenüberstellung der relativen Gehalte von DiS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (Kerne: ○ A, ◇ B und □ E)

Relativer und absoluter Gehalt von  $S_{org}$  in A und tendenziell auch in B werden mit zunehmender Tiefe geringer. Der Rückgang von  $S_{org}$  beruht sehr wahrscheinlich auf der Freisetzung von Schwefel aus der organischen Substanz im Sediment durch den mikrobiellen Abbau. Eine Festlegung bzw. eine Umsetzung von Schwefel in andere Schwefelformen lässt sich jedoch nicht durch entsprechende Korrelationen bestätigen. Begründet ist dies vor allem auf der geringen Differenzierung von Schwefel in den Kernen A und B.

Die Pyritisierung bzw. DiS-Genese ist in beiden Kernen, wie bereits erwähnt, nicht weit fortgeschritten. Der maximale Anteil liegt bei 41 % an  $S_{sum}$ . Im Vergleich dazu erreicht DiS in E einen sehr hohen Anteil von 77–86 %. Eine Zunahme des DiS-Anteils mit der Tiefe in A oder B, wie sie aufgrund der länger anhaltenden reduzierenden Verhältnisse in den tieferen Horizonten erwartet werden könnte, ergibt sich nur in den Proben B2 bis B4. Sowohl A als auch in B zeigen für die DiS-Konzentration einen insgesamt negativen Trend. Die Annahme einer längeren Dauer reduzierender Verhältnisse in den tieferen Horizonten ist jedoch korrekt, wie der Anstieg von ASS in Anteil und Konzentration belegt. In Kern B steigt AVS von „nicht nachweisbar“ in B2 auf einen Anteil von 7 % (117 ppm S) in B3 und erreicht in B5 schließlich 12 % von  $S_{sum}$  (111 ppm). Auch in A nimmt insgesamt gesehen der AVS-Anteil zu.

An den Sedimenten von B ist die Reaktion von elementarem Schwefel mit FeS-Vorläufern an der Pyritgenese zu erkennen, wie sie in der Reaktionsgleichung 1.3 (S. 7) dargestellt ist. Die Korrelationskoeffizienten der Anteile sind deutlich negativ (B:  $r_{S^0/DiS} = -0,80$ ).

Die AVS-Fraktion nimmt an der Schwefelspeziation einen relativ hohen Anteil ein. In Kern A enthält diese Fraktion bis zu 10 % an  $S_{sum}$  oder 104 ppm S. In B sind es bis zu 12 % an  $S_{sum}$  und bis zu 117 ppm S. Die Konzentrationen liegen im Bereich der Ergebnisse anderer Autoren



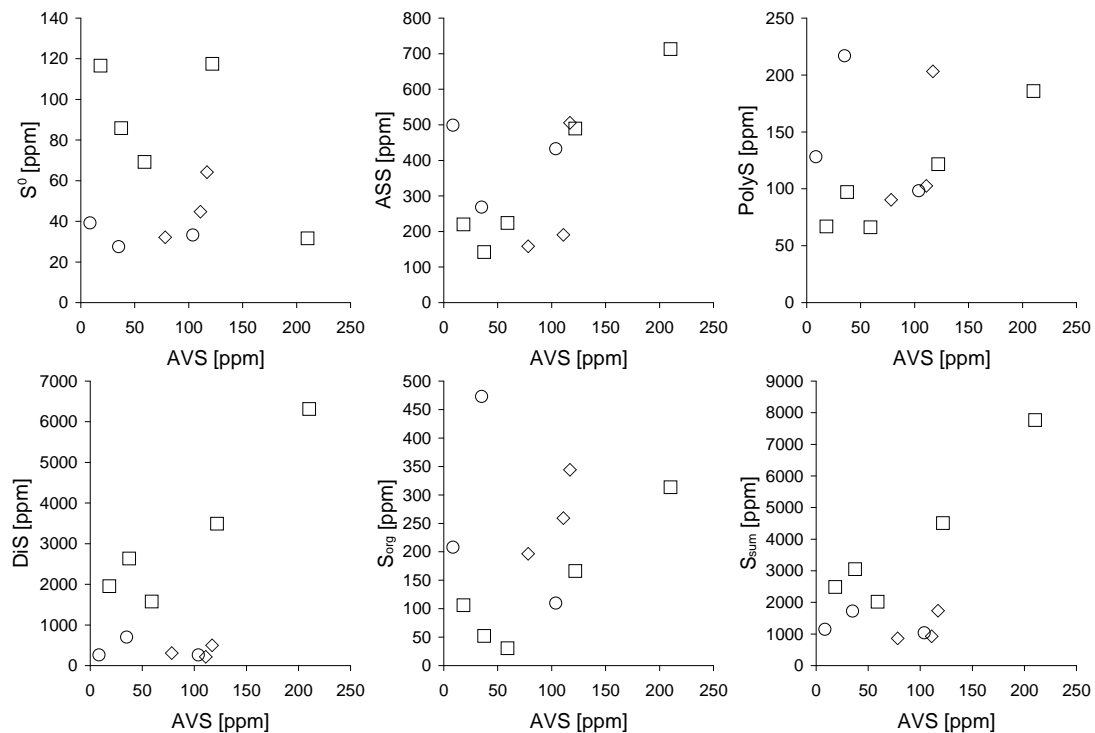


Abbildung 8.12: Gegenüberstellung der absoluten Gehalte von AVS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (Kerne: ○ A, ◇ B und □ E)

für Süßwassersedimente (Tabelle 7.3, S. 83). Der relative AVS-Anteil nimmt mit der Tiefe zu. Der sehr hohe Korrelationskoeffizient von 1,00 in Kern B bestätigt diesen Trend, beruht allerdings auf nur drei Proben.

#### 8.4.2 Lokation Haken E

Kern E unterscheidet sich insbesondere aufgrund seines geringeren Feinkornanteils von A und B. Der sandige Charakter von E erlaubt eine gleichmäßigere Ausbildung von reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen über das ganze Substrat als dies in bindigen oder sandig-bindigen Wechsellagerungen möglich ist. So können sich innerhalb eines bindigen Horizontes die reduzierenden Bedingungen erhalten, obwohl die Umgebung, z. B. durch Absinken des Wasserspiegels, bereits allmählich oxidiert wird. Dies erlaubt zwar die Reduktion von Schwefel auch unter insgesamt oxidierenden Voraussetzungen, über das ganze Sediment gesehen resultiert aber ein inhomogenes Bild der Schwefelspeziation. Die Wechsellagerung von sandigen und bindigen Horizonten ergibt aufgrund der unterschiedlichen Voraussetzungen ebenso ein inhomogenes Bild des Sedimentprofils, wie an der Schwefelspeziation von A und B zu sehen ist.

Neben einem deutlich erhöhten Schwefelgesamtgehalt ( $S_{\text{sum}}$  und  $S_{\text{tot}}$ ) in den Sedimenten von Kern E gegenüber A und B, ist dieser durch die Dominanz von DiS in der Schwefelspeziation gekennzeichnet. Die Summe der extrahierten Schwefelspezies ( $S_{\text{sum}}$ ) erreicht bis zu 7 800 ppm S. Der relative Anteil liegt bei über 77 %, so daß die Bedeutung der übrigen Schwefelfractionen dementsprechend gering ist.

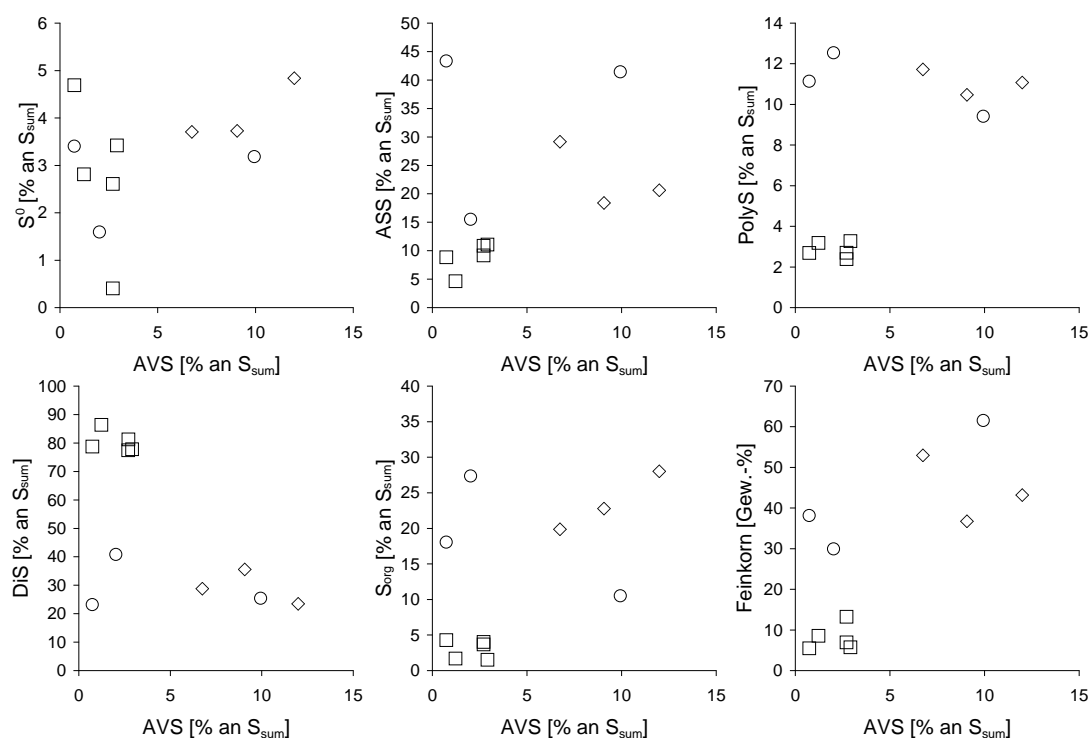


Abbildung 8.13: Gegenüberstellung der relativen Gehalte von AVS und anderen Schwefelspezies der Sedimente der Lokation Haken (Kerne: ○ A, ◇ B und □ E)

Fast alle Schwefelspezies, mit Ausnahme von  $S^0$ , zeigen in Profil E eine deutliche Zunahme der Gehalte mit der Teufe (Abb. 8.9, S. 112). Die  $S_{org}$ -Konzentration wird zwar in den obersten drei Horizonten E2–E4 zunächst geringer, weist aber in den liegenden Schichten eine deutliche Steigerung auf (E2: 106 ppm, E6: 314 ppm). Bei AVS ist ein Anstieg von 18 auf 210 ppm S, also um mehr als das 10fache, festzustellen. ASS, PolyS, DiS und  $S_{org}$  weisen einen Faktor von drei auf. Dies bedeutet für DiS, daß in der obersten Probe 1 957 ppm S (E2) und in der untersten bereits 6 316 ppm S (E6) vorliegen.

Die relativen Anteile der einzelnen Schwefelfraktionen verändern sich nur wenig. Größere Variationen wie in den Profilen A und B treten nicht auf. Bereits in einer Teufe von 15–30 cm (E2) wird ein DiS-Anteil von 79 % erreicht, der danach zwischen 77 und 86 % schwankt. Da DiS im allgemeinen überwiegend in Form von Pyrit vorliegt, sind aufgrund seiner relativ hohen Stabilität größere Verschiebungen innerhalb der Schwefelspeziation nicht zu erwarten. Des weiteren kann aus dem frühen Erreichen des hohen DiS-Anteils geschlossen werden, daß eine schnelle Umsetzung der Sulfate und anderer Schwefelspezies zu Pyrit (DiS) erfolgte.

In den relativen Anteilen ist dieser Trend nicht so deutlich ausgeprägt, da in allen Schwefelfraktionen ein gleichmäßiger und etwa gleich starker Konzentrationsanstieg mit der Teufe erfolgt.

## 8.5 Assoziation von Schwefel und Metallen

Zusätzlich zu den bisher besprochenen Untersuchungsmethoden wurde an einem Kern auch die sequentielle Extraktion nach JAKOB et al. (1990) unter anaeroben Bedingungen (Schutzgasat-

Tabelle 8.1: Konzentrationen von Eisen des fünften und sechsten Schrittes der Bindungsformanalyse sowie aus dem Gehalt an Disulfid- und AVS-Schwefel errechnet als  $\text{FeS}_2$  bzw.  $\text{FeS}$ 

Bezeichnung	Fe aus BFA		Fe entsprechend S-Extraktion berechnet	
	5. Schritt [ppm]	5. + 6. Schritt [ppm]	DiS [ppm]	AVS [ppm]
B2	8	12 367	173	—
B3	0,4	13 173	435	204
B4	0,04	14 067	267	136
B5	0,4	13 425	189	193

mosphäre, sauerstofffreie Extraktionsmittel) zur Bindungsformanalyse verschiedener Metalle durchgeführt. Hierzu wurde Kern B ausgewählt, da dieser einen höheren Feinkornanteil besitzt und damit im allgemeinen höhere Schwermetallgehalte verknüpft sind. Das Verfahren unterscheidet sechs Bindungsformen, so daß bei geringen Elementkonzentrationen größere Probleme mit Nachweisgrenzen zu erwarten sind. Im Nachhinein hat sich die Auswahl dieses Profils als nachteilig herausgestellt, da die Schwefelspeziation in Kern B nur eine geringe, diagenetische Differenzierung aufweist und Mono- sowie Disulfide nur zu geringen Anteilen vertreten sind. Die Auswahl der Proben und die Ausführung der Elutionen sollten jedoch etwa zeitgleich zu den anderen Analysenverfahren erfolgen, um einen vergleichbaren Zustand des Materials zu gewährleisten. Die ungünstigen Bedingungen konnten deswegen noch nicht berücksichtigt werden.

Zusammenfassend kann die Schwefelspeziation folgendermaßen beschrieben werden. Die vier untersuchten Horizonte des Kerns B weisen zwar relativ geringe Schwefelgehalte auf ( $S_{\text{sum}}$ : 1 118–1 394 ppm), besitzen aber deutliche Anteile an reduziertem Schwefel (AVS + DiS: 16–45 % an  $S_{\text{sum}}$ ). Der Anteil des Sulfidschwefels nimmt mit der Teufe zu, so daß auf eine gleichzeitige Zunahme der reduzierenden Verhältnisse bzw. der Stabilität der reduzierenden Bedingungen mit der Teufe geschlossen werden kann.

### 8.5.1 Eisen

Die Bindungsformanalyse zeigt, daß Eisen in allen Horizonten von Kern B zu mehr als 80 % in der residualen Fraktion vorliegt. Leicht und weniger leicht reduzierbare Eisenoxide und -hydroxide kommen zu etwa gleichgroßen Anteilen vor (6–11 %). Eisenkarbonate, z. B. Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), stellen ebenfalls eine relevante Bindungsform dar; sie sind bis zu maximal 6 % vertreten. Andere Phasen erreichen weniger als 0,5 % des Gesamteisens ( $\text{Fe}_{\text{sum}}$ ).

Die organisch-sulfidische Fraktion enthält 0,04 bis 8 ppm Fe, entsprechend maximal 0,06 % an  $\text{Fe}_{\text{sum}}$ . Bei der Probennahme wurden schwarze Schlieren in dunkelbrauner Matrix beobachtet (Tabelle C.1, S. 194). Die schwarze Farbe kann als Hinweis auf das Vorkommen von feinverteilten Eisenmonosulfiden und -disulfiden gedeutet werden (Kap. 1.2.2, S. 6). Zudem wurde reduzierter Schwefel in Form von AVS und DiS nachgewiesen (Kap. 8.4.1, S. 112). Der aus DiS berechnete theoretisch mögliche Pyriteisengehalt liegt zwischen 173 und 435 ppm, also deutlich höher als das Ergebnis der BFA angibt (Tabelle 8.1, S. 117). Eisen in Form von Monosulfiden könnte weiteren 136 bis 204 ppm Fe entsprechen. Es ist zwar davon auszugehen, daß nicht der gesamte sulfidische Schwefel (DiS + AVS) an Eisen gebunden ist, dennoch sollte eine höhere Eisenkonzentration in der fünften Phase zu erwarten sein.

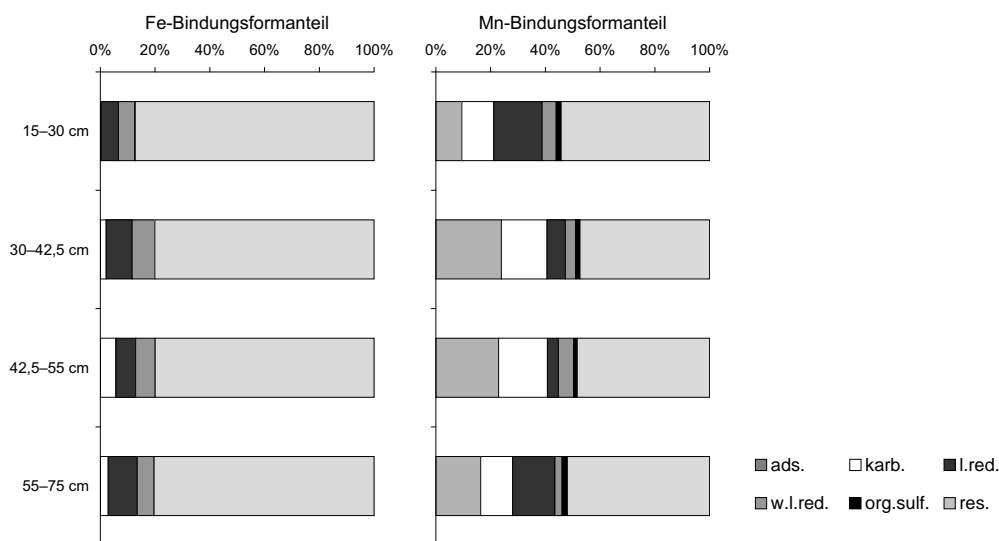


Abbildung 8.14: Bindungsformverteilung von Eisen und Mangan der Sedimente von Lokation Haken (Kern B)

Offenbar reicht die Behandlung des Sediments mit Wasserstoffperoxid im fünften Schritt, wie er in der Extraktionsvorschrift vorgesehen ist, nicht aus, um diese im Vergleich zum Arendsee geringen Sulfidmengen aufzuschließen. Selbst mehrmaliges Aufschließen mit  $H_2O_2$  bringt keine Verbesserung, wie die vorliegenden Daten zeigen. Es erfolgt daher mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Verschleppung der Eisensulfide in die residuale Fraktion. Eine sichtbare Auswirkung auf die Höhe dieser Phase ist wegen des geringen sulfidischen Anteils nicht nachweisbar. Der Anteil des berechneten, sulfidisch gebundenen Eisens entspricht nur 1–5 % der residualen Fraktion. Im Unterschied zu den Berechnungen über den Pyritgehalt in den Sedimenten des Arendsees erreicht die theoretische Konzentration des sulfidisch gebundenen Eisens nicht die Summe aus fünftem und sechstem Schritt. Daher entspricht die residuale Fraktion der BFA von Profil B überwiegend silikatischen Mineralisationen.

Die Diskrepanz zwischen dem Eisengehalt nach der BFA (5. und 6. Schritt) und dem Sulfidgehalt zeigt sich auch in der Korrelationsanalyse. Die XY-Diagramme ergeben keine deutlichen Trends zwischen den Variablen. Nur zwischen den Konzentrationen von AVS und  $Fe_{5+6}$  bzw.  $Fe_{3+4}$  besteht ein negativer bzw. positiver Zusammenhang, die sich aber nicht deuten lassen. Wegen der minimalen Änderungen des dominierenden, residualen Anteils in Profil B sind Korrelationen zu DiS und AVS auch nicht möglich, weil deren Konzentrationen größeren Variationen unterworfen sind.

### 8.5.2 Mangan

Der residuale Anteil von Mangan liegt über das gesamte Profil relativ konstant bei etwa 50 %. Adsorbiertes Mangan stellt mit 9–24 % die nächstgrößere Fraktion dar. Entscheidende Anteile sind karbonatisch gebunden (12–18 %). Mineralisationen dieser Phase stellen Rhodochrosit ( $MnCO_3$ ) und Mischkristalle wie z. B. Manganocalcit ( $(Ca, Mn)CO_3$ ) dar. Das Vorkommen von Mangankarbonaten gilt als Hinweis auf anoxische Verhältnisse im Sediment zum Zeitpunkt der Probennahme (Kap. 8.3.4, S. 108).

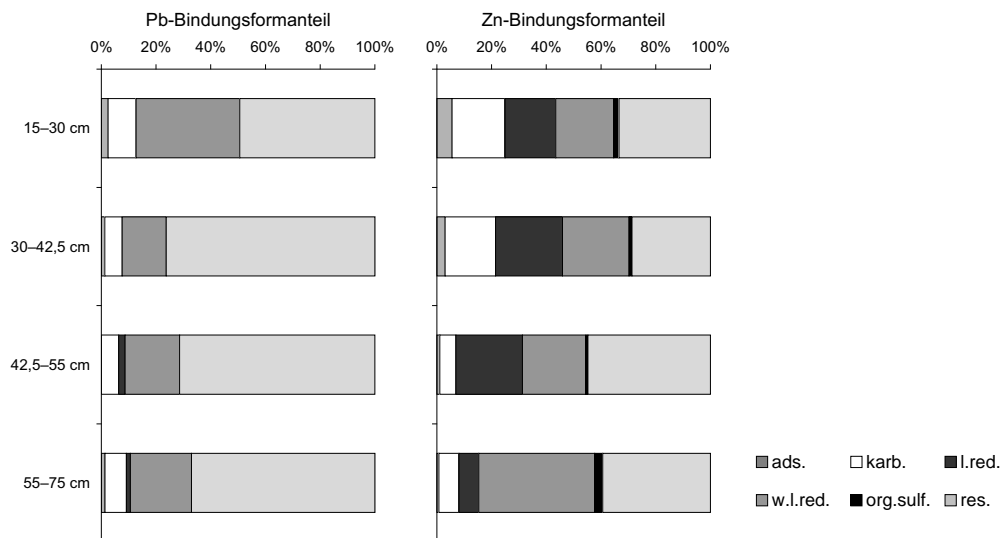


Abbildung 8.15: Bindungsformverteilung von Blei und Zink der Sedimente von Lokation Haken (Kern B)

Manganoxide/-hydroxide finden sich hauptsächlich in der leicht reduzierbaren und nur untergeordnet in der weniger leicht reduzierbaren Phase.

Die organisch-sulfidische Fraktion erreicht nur einen sehr geringen Anteil von maximal 2 %. Die Ausfällung von Mangansulfiden ist in reduzierenden Sedimenten laut BERNER (1981) eingeschränkt, da freies  $\text{Mn}^{2+}$  bereits vor dem Einsetzen der Sulfatreduktion als Mangankarbonat festgelegt wird. Das Manganmonosulfid Alabandit ( $\text{MnS}$ ) ist nur unter sehr hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen gegenüber Rhodochrosit thermodynamisch stabil. Daher ist bei dem geringen Schwefelgehalt in den untersuchten Sedimenten des Hakens nicht mit einer Bildung von Mangansulfiden in größerem Umfang zu rechnen. Bestätigt wird der Befund auch durch VOGT (1999). Die dort analysierten Sedimente aus dem zentralen Bereich des Wehls „Haken“, enthalten ebenfalls einen relativen Anteil von maximal 2 % organisch-sulfidisch gebundenem Mangan.

Die kombinierten Anteile aus Schritt fünf und sechs korrelieren positiv mit AVS. Eine hieran gekoppelte Abnahme der Manganoxide findet jedoch nicht statt, da gleichzeitig die Anteile sich positiv gegenüber AVS entwickeln. Zwischen Disulfidschwefel und organisch-sulfidisch-residual gebundenem Mangan zeigt sich ebenfalls innerhalb der relativen Anteile eine negative Korrelation. Dies gilt auch für oxidisch gebundenes Mangan. Ein Einfluß des Redoxverhältnisses auf die Bildung von Mangansulfiden läßt sich daher nicht klar nachvollziehen.

Das Profil B zeigt keine gerichtete Abnahme der Oxide mit der Tiefe bzw. eine entsprechende Zunahme z. B. der Mangankarbonate. B3 und B4 in der Mitte des Profils zeichnen sich gegenüber B2 und B5 durch geringere Anteile der oxidischen Bindungsformen aus, dabei betrifft die Änderung vor allem die leichter reduzierbare Phase. Die Verschiebung der Anteile findet durch eine Erhöhung der adsorbierten und karbonatischen Fraktionen statt. Sehr wahrscheinlich beruht dies auf der Korngrößenzusammensetzung der einzelnen Horizonte. Der Charakter der Schichten B2–B5 kann zwar als bindig bezeichnet werden, allerdings enthielt B5 (55–75 cm) eingeschaltete Grobsandlinsen/-lagen, die bei der Probennahme entfernt wurden. Im Hangenden und Liegenden des untersuchten Abschnitts wurde Sand vorgefunden.

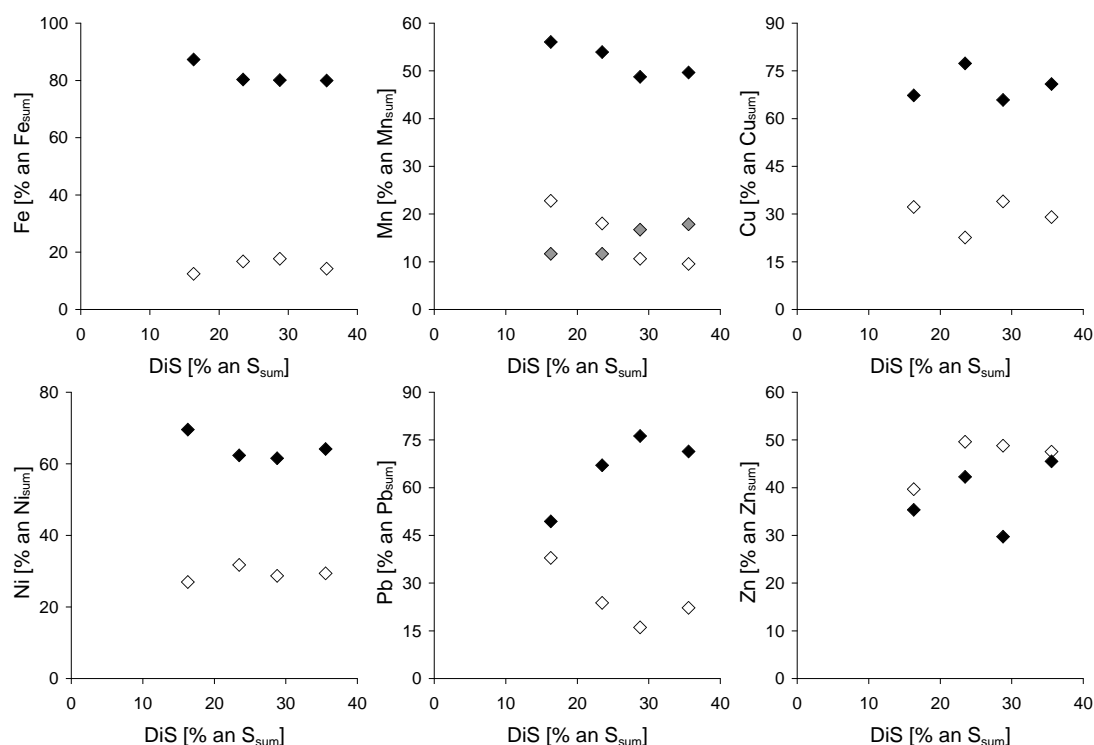


Abbildung 8.16: Gegenüberstellung der relativen Anteile von DiS und ausgewählten Elementen der BFA von Sedimenten der Lokation Haken (Kern B:  $\diamond$  : oxidische Phasen = 3. + 4. Schritt;  $\blacklozenge$  : organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5. + 6. Schritt;  $\blacklozenge$  : karbonatische Phase = 2. Schritt, nur für Mn dargestellt)

Da der (Grund-)Wasserspiegel in der Elbaue starken Schwankungen im Laufe eines Jahres unterliegt, haben die Sandhorizonte mit ihrer höheren Permeabilität offenbar einen erheblichen Einfluß auf das Sauerstoffniveau in den Sedimenten. Die bindigen Horizonte, die an Sandlagen grenzen oder sandige Zwischenlagen enthalten, weisen in dem untersuchten Profil die höheren oxidischen Anteile auf. Die Proben B3 und B4 sind hingegen nach oben und unten durch bindige Schichten abgeschlossen und enthalten verstärkt Bindungsformen, die auf eine längere Dauer des reduzierenden Milieus hinweisen. Sie unterliegen folglich nur verzögert einem Wechsel des Redoxmilieus durch das Absinken bzw. Ansteigen des Wasserspiegels.

Die Auswirkung reduzierender Bedingungen im untersuchten Profil zeigen sich in der Gegenüberstellung der Redoxindikatoren karbonatisch gebundenes Mangan und DiS (Abb.8.16, S. 120). Beide Variablen sind positiv gekoppelt, das heißt, mit einer Zunahme der karbonatischen Manganfraktion ist eine Zunahme des DiS-Anteils verbunden.

### 8.5.3 Blei

Die Bindungsformverteilung von Blei zeigt einen hohen Anteil residualer Mineralisationen, der durchgehend mehr als 49 % beträgt. Daran schließt sich die weniger leicht reduzierbare Fraktion mit 16–38 % an. Blei aus dieser Phase kann an Fe-, Al- und Mn-Oxide spezifisch adsorbiert sein, bevorzugt wird eine Bindung an Mangan (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1992). Möglich sind aber auch stabile Bleioxide. Maximal 10 % erreicht karbonatisch gebun-

denes Blei. Als karbonatische Bleimineralisationen sind Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) oder Hydrocerussit ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) denkbar. Möglich ist auch der Ersatz von Calcium durch Blei in Calciumkarbonaten. Die adsorbierte und die leicht reduzierbare Phase betragen weniger als 2 %. In der organisch-sulfidischen Gruppe wurde kein Blei nachgewiesen.

Wie schon in Kapitel 7.6.2 (S.86ff) dargestellt, kommen Bleisilikate fast ausschließlich als Schlacken- und Industriemineralien vor. Sie sind also anthropogene Verbindungen. Ihre Stabilität in Sedimenten ist gering, da es sich um Hochtemperaturbildungen handelt. Ein hoher Anteil, wie er im gesamten Profil festgestellt wurde, ist folglich unwahrscheinlich. Würde es sich wirklich um derartige Bleimineralisationen handeln, sollte ihr Anteil außerdem in den jüngeren Sedimenten größer sein, da hier der Bleieintrag bedingt durch die Industrialisierung höher liegt. Zusätzlich sollte mit zunehmender Teufe aufgrund fortschreitender Alterung ihr Anteil geringer werden.

VOGT (1999) führte an Sedimenten aus dem zentralen Bereich des Hakens und aus einem benachbarten Wehl (Schwarzes Wehl) ebenfalls Bindungsformanalysen nach JAKOB et al. (1990) unter anaeroben Bedingungen durch. Auch hier resultiert für Blei ein sehr hoher Anteil des sechsten Schrittes von ca. 40–50 % im Haken bzw. 40–70 % im Schwarzen Wehl. Im Schwarzen Wehl ist eine deutliche Zunahme mit der Teufe des residualen Anteils festzustellen. In 125 cm Teufe beträgt der Anteil über 70 %. Die organisch-sulfidische Phase erreicht maximal 8 bzw. 15 % und ist damit von geringerer Bedeutung. Gerichtete Veränderungen konnten nicht registriert werden.

Die Beobachtungen der Bindungsformverteilung von Blei in den Sedimenten der Elbaue bestätigen die Erkenntnisse der Untersuchungen des Arendsees (Kap. 7.6.5, S. 94). Das Blei der residualen Phase wurde nicht aus silikatischen Verbindungen gelöst, es handelt sich vielmehr um Bleisulfide, die nicht im organisch-sulfidischen Schritt erfaßt wurden. Die Verschleppung dieser Mineralisationen erfolgt durch die Bildung in diesem Schritt unlöslicher Verbindungen ( $\text{PbSO}_4$ ). Blei, das in der residualen Phase nachgewiesen wird, sollte daher als Bleisulfid interpretiert werden.

Trotz der generell bevorzugten Bildung von eigenständigen Bleimonosulfiden gegenüber dem Einbau von Blei in Pyrit (Kap. 1.3.2, S. 10) korreliert es in den untersuchten Sedimenten mit AVS negativ, jedoch positiv mit DiS. In Profil B herrschen folglich Bedingungen, die die Ausfällung von Bleimonosulfiden behindern. Möglicherweise sind die Konzentrationen von freiem Schwefelwasserstoff im Porenwasser sehr gering, so daß sich Blei eher an bereits bestehendes Sulfid, vor allem Pyrit, anlagert und schließlich inkorporiert wird. Hieraus resultiert schließlich die positive Korrelation von Blei aus der organisch-sulfidisch-residualen Phase zu Disulfidschwefel.

#### 8.5.4 Zink

Die Bindungsformverteilung von Zink weist im Gegensatz zu den beiden vorherigen Beispielen Eisen und Blei zumindest einen gewissen Anteil der organisch-sulfidischen Fraktion von bis zu 3 % auf. Dieser Zinkanteil korreliert positiv mit AVS ( $r_{\text{org-sulf/AVS}} = 0,81$ ). Es ist daher wahrscheinlich, daß Zink aus dieser Fraktion als Zinkmonosulfid vorliegt. Zu Disulfidschwefel zeigt sich im XY-Diagramm eine negative Entwicklung. Es ist aber nicht auszuschließen, daß Zink im Laufe der Frühdiagenese pyritisiert, also in Pyrit eingebaut worden ist. Die Summe von organisch-sulfidischer und residualer Fraktion ergibt sowohl für den AVS- als auch für den DiS-Anteil positive Korrelationen. Daraus läßt sich folgern, daß Zinksulfide ebenso wie Bleisulfid in die residuale Phase verschleppt werden können. Einschränkend ist aber anzumerken, daß Sili-

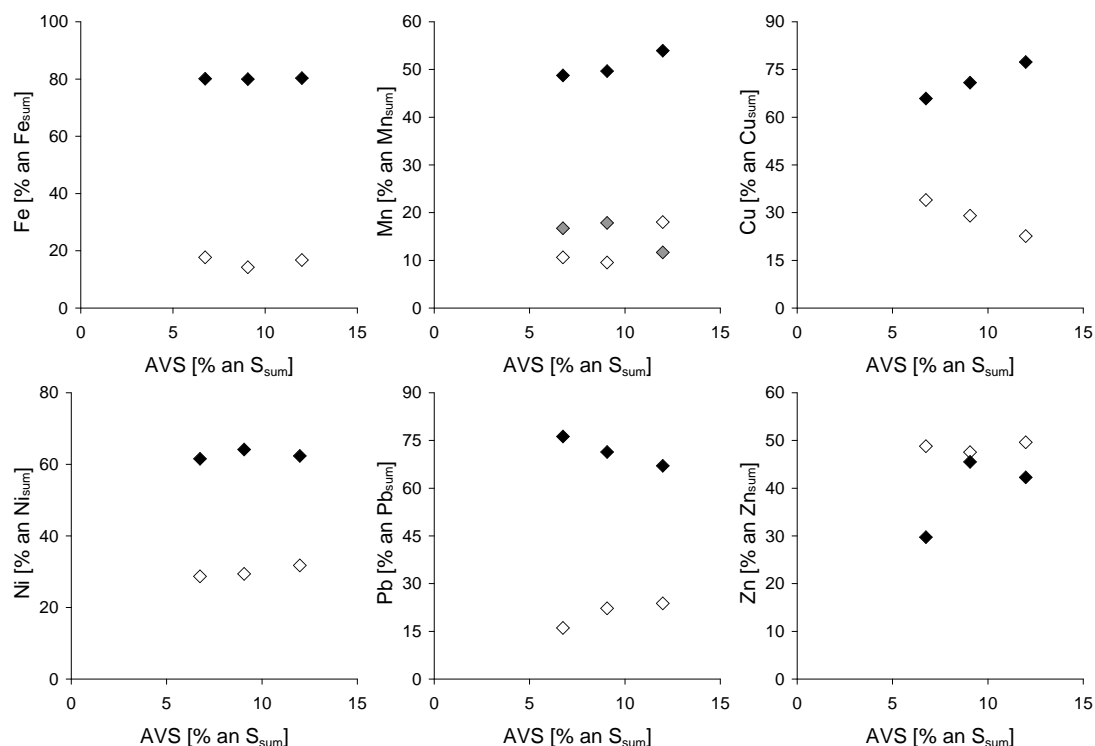


Abbildung 8.17: Gegenüberstellung der relativen Anteile von AVS und ausgewählten Elementen der BFA von Sedimenten der Lokation Haken (Kern B:  $\diamond$  : oxidische Phasen = 3. + 4. Schritt;  $\blacklozenge$  : organisch-sulfidisch-residuale Phase = 5. + 6. Schritt;  $\blacklozenge$  : karbonatische Phase = 2. Schritt, nur für Mn dargestellt)

kate Zink vor allem als Nebenbestandteil enthalten können, wo er teilweise  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  im Kristallgitter ersetzt; seltener ist Zink Hauptbestandteil (Willemit,  $\text{ZnSiO}_4$ ). Daher kann nicht vereinfachend die residuale Fraktion insgesamt als sulfidisch gebundenes Zink angesehen werden. In den betrachteten Sedimenten dominiert die residuale Phase die Zusammensetzung von Zink und schwankt zwischen 29 und 45 %.

Deutliche Änderungen der Mineralspeziation sind in den übrigen Fraktionen der BFA zu erkennen. Mit zunehmender Teufe verkleinert sich der adsorbierte Anteil ( $r_{\text{ads}/\text{Teufe}} = -0,94$ ). Ebenso verhält es sich mit der karbonatischen Fraktion, die von 19 auf 7 % abfällt ( $r_{\text{karb}/\text{Teufe}} = -0,86$ ). Die Abnahme dieser beiden leicht verfügbaren Zinkformen steht in Zusammenhang mit dem Anstieg der weniger leicht reduzierbaren und der residualen Fraktion ( $r_{\text{karb}/\text{res}} = -0,91$ ). Es handelt sich dabei um eine Umsetzung in stabilere Zinkverbindungen während der Frühdiagenese. Leicht und weniger leicht reduzierbare Phasen besitzen bis auf die unterste Probe eine etwa gleichgroße Gewichtung. Nur im untersten Horizont überwiegt die weniger leicht reduzierbare Fraktion (7 %  $\rightarrow$  42 %). Laut Statistik besteht zwischen den relativen Anteilen der beiden Bindungsformen eine starke negative Korrelation ( $r = -0,89$ ). Im Säulendiagramm zeigt sich aber keine gerichtete Verschiebung der Anteile von Horizont zu Horizont. Erwartet wurde ein kontinuierlicher Rückgang der leicht reduzierbaren Bindungsform infolge anhaltender reduzierender Bedingungen in größerer Teufe. In der untersten Probe sind dementsprechend die geringsten Anteile dieser Fraktion festzustellen, allerdings weisen die hangenden Schichten etwa gleichhohe relative Gehalte der leicht und weniger leicht reduzierbaren Mineralisationen auf.



## 8.6 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse zur Elbaue

Die Sedimentprofile aus dem Untersuchungsgebiet „Haken“ in einer Aue der Mittelbe bei Wittenberge bilden die Entstehungsgeschichte dieses Areals ab. Im Gegensatz zur eher kontinuierlichen Sedimentation im Arendsee entstand die Elbaue durch einen Wechsel von Sedimentation und Erosion, so daß Unterschiede in der Zusammensetzung lateral und vertikal engräumig bestehen. Sandige Horizonte wechseln mit bindigen Horizonten ab und keilen häufig aus. Daher unterscheiden sich auch benachbarte Sedimentprofile häufig vollständig voneinander. Der relativ niedrige  $C_{org}$ -Gehalt von unter 5 % zusammen mit Zinkkonzentrationen unter 500 ppm charakterisieren die Sedimente als Auenlehme im Kontrast zu den höher belasteten, organikreichen, rezenten Auenschlämmen.

Die geochemischen Untersuchungen wurden an insgesamt 37 Proben von sieben Probenlokalitäten durchgeführt. Die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente erfolgte an der Feinfraktion, während an ausgewählten Gesamtproben die sequentielle Schwefelextraktion und die Bindungsformanalyse einiger Schwermetalle angewendet wurde.

Die Redoxbedingungen in der Elbaue variieren mit dem Wasserspiegel, der sich im Laufe eines Jahres mehrmals ändert. In den analysierten Sedimenten wurde das Redoxmilieu zum Zeitpunkt der Probennahme wie auch schon im Arendsee entsprechend dem Schema von BERNER (1981) bestimmt. Der Nachweis von karbonatisch gebundenem Mangan in Kern B indiziert anoxische Bedingungen, wie sie auch durch den hohen Wasserstand während der Probennahme erwartet wurden. Darüber hinaus enthalten die Proben signifikante Mengen an Mono- und Disulfidschwefel, die das Redoxmilieu auf den sulfidischen Bereich eingrenzen. Die Konzentrationen von Mangankarbonat und Disulfidschwefel korrelieren positiv, so daß damit ihre Verwendung als Indikatoren für anoxische Bedingungen gerechtfertigt ist.

Die sequentielle Schwefelextraktion wurde an drei Kernen – A, B und E – vorgenommen, wobei sich A und B in ihrer Horizontierung und der bindigeren Konsistenz ähneln. Der dritte Kern E besteht durchgängig aus sandigen Ablagerungen, die bereits im Gelände durch ihre dunkle, graubraune bis schwarze Färbung auffielen. Die deutlichen Unterschiede in der Sedimentkomposition von A und B im Vergleich zu E bewirken voneinander abweichende Schwefelspeziationen. Während in E eine klare Dominanz von Disulfidschwefel herrscht, fand in A und B nur eine geringe Differenzierung statt.

In Kern E nimmt der Schwefelgehalt sowohl in der Feinfraktion ( $S_{tot}$ ) als auch in der Gesamtprobe ( $S_{sum}$ ) mit der Tiefe zu. Dieser Anstieg beruht vor allem auf dem starken Anstieg des Disulfidschwefels. Hier handelt es sich sowohl um eine relative, als auch um eine absolute Anreicherung dieser Schwefelfraktion. Der Anreicherungsprozeß hängt zum einen von den in den tieferen Horizonten längeranhaltenden anoxischen Bedingungen, zum anderen von der hohen Porosität der sandigen Sedimente in Kern E ab, die eine Nachlieferung unter anderem von Sulfat über das Porenwasser ermöglicht. Zusammen mit dem höheren  $C_{org}$ -Gehalt kann hierdurch die mikrobielle Sulfatreduktion unter optimalen Bedingungen ablaufen. Dieser Zusammenhang wird auch durch den gleichzeitigen Anstieg des redoxempfindlichen AVS mit der Tiefe verdeutlicht.

Die Schwefelspeziation der Kerne A und B ist wenig differenziert: Die Fraktionen DiS, ASS und  $S_{org}$  erreichen etwa gleichhohe Gehalte. In diesen Sedimenten lief die mikrobielle Sulfatreduktion bedingt durch den geringen Gehalt an organischer Substanz wahrscheinlich nur eingeschränkt und langsam ab. Dennoch besitzen sie deutliche Anteile an reduziertem Schwe-

fel, die mit der Teufe größer werden, so daß auf eine gleichzeitige Zunahme der reduzierenden Verhältnisse bzw. der Stabilität der reduzierenden Bedingungen mit der Teufe geschlossen werden kann. Eine Anreicherung von Schwefel, wie sie in Kern E durch die Nachlieferung von leicht verfügbaren Schwefelformen über das Porenwasser möglich war, verhinderte die bindigen Sedimente. Ein Austausch mit der Umgebung war folglich nur sehr eingeschränkt möglich.

Trotz unterschiedlicher Voraussetzungen kann für alle drei Kerne der Ablauf der mikrobiellen Sulfatreduktion durch die Korrelation der relativen Anteile von Disulfidschwefel mit der vorherrschenden Schwefelquelle ASS belegt werden.

Der Vergleich der Schwefelspeziesverteilung in den Sedimenten des Arendsees und der Elbaue ermöglicht es, die Auswirkung der Zusammensetzung des Substrats auf den Verlauf des Schwefelkreislaufs im anaeroben Milieu abzuleiten. An vielen Stellen dieses Kreislaufs sind Bakterien beteiligt bzw. sind sie unverzichtbar, da z. B. die Sulfatreduktion unter den gegebenen Voraussetzungen nicht ohne sie ablaufen kann. Die Mitwirkung der Bakterien hat die Folge, daß neben Schwefel auch metabolisierbare, organische Substanz unverzichtbar ist, wenn eine Reduktion von Schwefel erfolgen soll.

Die Sedimente des Arendsees von Lokalität ARS 5 enthalten durch die hohe Produktivität des Sees eine hohe Konzentration organischer Substanz, die größtenteils leicht metabolisierbar sein dürfte. Zumeist besteht eine Korrelation zwischen Kohlenstoff und Schwefel, so daß mit einem hohen Angebot an organischer Substanz auch ein höherer Schwefelgehalt verbunden ist.

Die Auensedimente weisen hingegen relativ geringe  $C_{org}$ - und stellenweise auch geringe Schwefelgehalte auf. Der geringe organische Anteil bewirkt, daß die mikrobiellen Prozesse nur eingeschränkt ablaufen können. In den bindigen Sedimenten ergibt sich folglich auch eine geringe Differenzierung von Schwefel. Es resultiert zwar in diesen Ablagerungen eine negative Korrelation des Edukts Sulfat (ASS) zum Produkt Disulfid (DiS), eine starke Verschiebung der Schwefelspezies zugunsten von DiS stellt sich jedoch nicht ein. Der relative Anteil beträgt maximal 40 %. In dem untersuchten, sandigen Profil wurden zwar ebenfalls geringe  $C_{org}$ -Gehalte gemessen, allerdings fand hier eine starke Anreicherung von Schwefel in Form von DiS statt. Bis zu 90 % des Schwefels liegt hier als Disulfid vor. Durch die hohe Porosität der Ablagerungen erfolgt offenbar eine Nachlieferung sowohl von Sulfat als auch von organischer Substanz, so daß die mikrobielle Sulfatreduktion relativ uneingeschränkt ablaufen kann.

Die Bindungsformanalyse einiger Schwermetalle wurde an den Sedimenten von Kern B aus der Elbaue durchgeführt. Für eine eingehende Betrachtung wurden Eisen, Mangan, Blei und Zink ausgewählt. Wie auch schon für den Arendsee festgestellt wurde, tritt die organisch-sulfidische Fraktion trotz nachgewiesenem anoxischem Milieu nur in geringem Maß auf.

Die Bindungsformverteilung von Eisen zeigt nur geringe Veränderungen über die Teufe, die durch karbonatisch gebundenes Eisen in den unteren Horizonten sowie leicht variierende Anteile der leicht reduzierbaren Phase hervorgerufen werden. Mit mehr als 80 % an  $Fe_{sum}$  dominiert jedoch die residuale Fraktion. Während es sich im Arendsee dabei vollständig um verschleppte Eisensulfide handelt, liegt in Kern B nur ein minimaler Anteil sulfidisch gebundenen Eisens vor. Zum überwiegenden Teil bilden silikatische Eisenmineralisationen die residuale Fraktion, wie die Berechnungen des theoretisch möglichen Gehaltes von Eisendisulfid zeigen.

Die Ergebnisse der Bindungsformanalyse von Blei in den Sedimenten des Hakens entsprechen denen des Arendsees. Aus den Ablagerungen des Hakens wurde Blei überwiegend in der residualen Phase wiedergefunden. Daneben treten weniger leicht reduzierbare Bleioxide und geringe Anteile an karbonatisch gebundenem Blei auf. Die residuale Fraktion besteht sehr wahrscheinlich vollständig aus Sulfiden, da sich die Auenlehme in vorindustrieller Zeit ablagerten und damit das Vorkommen von bleisilikathaltigen Hochofenschlacken ausgeschlossen werden kann.

Zu den in relevanten Anteilen auftretenden Bindungsformen von Zink zählen karbonatische, leicht reduzierbare und weniger leicht reduzierbare Phasen. Adsorbiertes und organisch-sulfidisch gebundenes Zink tritt in vernachlässigbar geringen Größenordnungen auf. Zink gehört zu den relativ leicht mobilisierbaren Schwermetallen und sollte daher auch reduziert bzw. als Sulfid unter den ermittelten, sulfidischen Redoxbedingungen festgelegt werden. Die Abnahme von karbonatisch gebundenem Zink mit der Teufe stellt die einzig gerichtete Veränderung dar. Der Reduktion der leicht reduzierbaren Phase steht die Zunahme der stabileren, weniger leicht reduzierbaren Fraktion gegenüber.



## Kapitel 9

# Resultate und Ausblick

### 9.1 Untersuchungsgebiete

Diese Arbeit behandelt schwerpunktmäßig Schwefelspeziation und Schwermetallbindungsformen in Sedimenten aus einem anoxischen Milieu, dem Arendsee, sowie aus einem Bereich mit häufigem Wechsel der Redoxbedingungen, der Elbaue bei Wittenberge. Das erste Arbeitsgebiet, der Arendsee, wurde basierend auf vier Sedimentkernen geochemisch analysiert. Die geochemischen Profile zeigen u. a. den Verlauf der anthropogenen Beeinflussung des Arendsees. Ein deutlicher Indikator hierfür ist der Anstieg des Phosphorgehaltes zur Oberfläche ab 25 cm Tiefe, was in etwa dem Jahr 1900 entspricht. Schwermetalle, wie z. B. Zink, zeigen ein ähnliches Anreicherungsmuster. Verbesserungen in der Abwasserentsorgung der Umgebung verminderten den Schwermetalleintrag in das Gewässer, so daß die jüngeren Ablagerungen eine geringere Belastung aufweisen.

Das Sediment des Arendsees unterliegt wegen des anhaltend hohen Gehaltes organischer Substanz einer starken Sauerstoffzehrung durch biologische Abbauprozesse, so daß anoxische Verhältnisse relativ schnell eintreten. Das sedimentäre Environment konnte anhand der Schwefelspeziation und der Bindungsformverteilung entsprechend dem Schema von BERNER (1981) eingeordnet werden. Die hohen Gehalte an Disulfidschwefel belegen zusammen mit Mangan-karbonat und organischer Substanz ein sulfidisches Redoxmilieu sowie in einigen Proben durch den Nachweis von Eisenkarbonat methanische Bedingungen.

Die Lokalitäten des Arendsees unterscheiden sich teilweise deutlich. Aufgrund der unterschiedlichen Sedimentzusammensetzung weicht der Schwefelgesamtgehalt voneinander ab. An Lokalität ARS 3 liegt  $S_{\text{tot}}$  bei  $\approx 0,08\%$  S und erreicht an ARS 5  $\approx 2,7\%$  S. Die Schwefelspeziation zeigt eine Umsetzung des Schwefels in Disulfidschwefel. Die Korrelation der relativen Anteile der Schwefelspezies bestätigt, daß die Schwefelspeziesverteilung in den Sedimenten des Arendsees auf dem mikrobiell gesteuerten Schwefelkreislauf beruht. Sulfatschwefel (ASS) wird reduziert und als Disulfidschwefel (DiS) festgelegt, was durch die negative Korrelation der relativen Anteile belegbar ist. Die Clusteranalyse der relativen Schwefelspeziesanteile verdeutlicht die entgegengesetzte Entwicklung von DiS gegenüber den anderen Schwefelspezies. Disulfidschwefel korreliert stark positiv mit Eisen, so daß auf einen hohen Anteil von Eisendisulfid ( $\text{FeS}_2$ ) geschlossen werden kann. Röntgenographisch wurde Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) nachgewiesen.

Zwischen relativen und absoluten Gehalten der Schwefelspezies bestehen Unterschiede im Korrelationsmuster, die auf der zeitlichen Veränderung des Schwefeleintrags und wahrscheinlich auch der Verhältnisse der primären, eingetragenen Schwefelformen zueinander basieren.

Das reduzierende Milieu, der hohe Sulfidschwefelanteil sowie die deutlichen Korrelationen zwischen Schwermetallen und reduziertem Schwefel ließen einen hohen Anteil sulfidischer Schwermetallmineralisationen erwarten. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990) weisen allerdings Unstimmigkeiten der ermittelten Bindungsformen verschiedener Metalle gegenüber der Schwefelspeziation auf. In der organisch-sulfidischen Fraktion wurden nur in wenigen Proben und nur in geringen Anteilen Schwermetalle extrahiert.

Das zweite Arbeitsgebiet, eine Aue an der Mittelbe bei Wittenberge, entstand durch Wechsel von Sedimentation und Erosion im Gegensatz zur eher kontinuierlichen Sedimentation im Arendsee, so daß in der Aue Unterschiede in der Zusammensetzung lateral und vertikal engräumig bestehen.

Insgesamt wurden sieben Sedimentprofile untersucht. Die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente erfolgte an der Feinfraktion, während an ausgewählten Gesamtproben die sequentielle Schwefelextraktion und die Bindungsformanalyse einiger Schwermetalle angewendet wurde.

Die Redoxbedingungen in der Aue hängen stark vom Elbepegel ab, der im Laufe eines Jahres stark variiert. In den analysierten Sedimenten wurde das Redoxmilieu zum Zeitpunkt der Probennahme wie auch schon im Arendsee entsprechend dem Schema von BERNER (1981) bestimmt. Karbonatisch gebundenes Mangan indiziert anoxische Bedingungen, wie sie durch den hohen Wasserstand während der Probennahme erwartet wurden. Darüber hinaus grenzen signifikante Mengen an Mono- und Disulfidschwefel das Redoxmilieu auf den sulfidischen Bereich ein.

An drei Kernen wurde die Schwefelspeziation bestimmt, wobei sich zwei Lokalitäten in ihrer Horizontierung und der bindigeren Konsistenz ähneln. Der dritte Kern besteht durchgängig aus sandigen Ablagerungen. Die deutlichen Unterschiede bewirken voneinander abweichende Schwefelspeziationsmuster. Während in dem sandigen Profil eine klare Dominanz von Disulfidschwefel herrscht, fand in den bindigeren Sedimenten nur eine geringe Differenzierung statt. Außerdem ermöglichte die hohe Permeabilität der sandigen Sedimente sowohl eine relative als auch eine absolute Anreicherung des Disulfidschwefels durch Nachlieferung von reduzierbarem Schwefel über das Porenwasser.

Trotz unterschiedlicher Voraussetzungen kann für alle drei Kerne der Ablauf der mikrobiellen Sulfatreduktion durch die Korrelation der relativen Anteile von Disulfidschwefel mit der vorherrschenden Schwefelquelle ASS belegt werden.

Die Bindungsformanalyse einiger Schwermetalle wurde an den Sedimenten von Kern B aus der Elbaue durchgeführt. Für eine eingehende Betrachtung wurden Eisen, Mangan, Blei und Zink ausgewählt. Wie auch schon für den Arendsee festgestellt wurde, tritt die organisch-sulfidische Fraktion trotz nachgewiesenem anoxischem Milieu nur in geringem Maß auf.

## 9.2 Methodik

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß Schwefel bei der Beurteilung der Verfügbarkeit von schwermetallbelasteten Sedimenten eine große Bedeutung besitzt. Unter reduzierenden Bedingungen, die in Sedimenten weitaus verbreiteter sind als rein oxidierende, werden Schwermetalle bei entsprechendem Angebot von Schwefelwasserstoff als Sulfide festgelegt. Diese Verbindungen besitzen relativ geringe Löslichkeiten, so daß in einem stabilen reduzierenden Milieu selbst bei hohen Schwermetallgehalten nur eine geringe Toxizität gegeben sein kann. Erst infolge einer Änderung der Redoxbedingungen, z. B. durch Sedimentaufwirbe-

lung oder durch Schwankungen im Wasserhaushalt der Auensedimente, tritt die Oxidation und damit die Freisetzung der Schwermetalle ein. Der qualitative und quantitative Nachweis sulfidisch gebundener Schwermetalle in Sedimenten und Böden ist also für die Abschätzung ihrer potentiellen Toxizität wichtig.

Zur Bestimmung der Schwefelspeziation sind in der Literatur mehrere Verfahren beschrieben, die allerdings unter dem Aspekt der sich rasch entwickelnden analytischen Möglichkeiten nicht mehr „state of the art“ sind. So lassen sich die sequentiell abgetrennten Konzentrationen der einzelnen Schwefelspezies heute viel empfindlicher und genauer z. B. mittels ICP-OES oder ICP-MS (Xe-Methode) erfassen, als dies in der Literatur angeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, u. a. die in der Literatur beschriebenen Verfahren an die Möglichkeiten und Voraussetzungen moderner Analytik anzupassen, die erstellten Methoden zu verifizieren und auf die zu untersuchenden Objekte anzuwenden.

An den Sedimenten des Arendsees wurde zunächst die Methodik zur sequentiellen Extraktion von Schwefel erprobt und angepaßt, da in diesen relativ gleichbleibende Redoxbedingungen herrschen. Die Sedimente weisen daher eine klare Umverteilung der Schwefelspezies mit der Teufe auf. Die am Arendsee entwickelten Methoden wurden schließlich auf die Elbaue angewendet. Die infolge der mehrfachen Redoxwechsel innerhalb eines Jahres ein komplexeres System darstellt.

Die Ansprache der sulfidisch gebundenen, z. T. toxischen Schwermetalle konnte jedoch wesentlich verbessert werden. Gerade dieses wichtige Problem (vgl. Kap. 1), die quantitative Bestimmung sulfidisch gebundener Schwermetallspuren, war bisher unbefriedigend gelöst. Die klassischen Verfahren der sequentiellen Elution (FÖRSTNER & CALMANO, 1982; JAKOB et al., 1990; QUEVAUVILLER et al., 1997; ZEIN & BRÜMMER, 1989) können zwar eine Reihe von Schwermetallbindungsformen recht gut quantitativ identifizieren, wie z. B. eine karbonatische Bindung oder Vergesellschaftung mit Fe-Mn-Oxiden-Hydroxiden. In der Definition der sulfidischen Bindung liefern diese Verfahren jedoch nur bedingt zuverlässige Aussagen. So ist festzustellen, daß z. B. nach dem Verfahren von JAKOB et al. (1990) sulfidische Mineralisationen im Bindungsformspektrum auch unter reduzierenden Bedingungen nur untergeordneter Bedeutung zu sein scheinen. Durch die Kombination der Ergebnisse von Schwefelspeziation und Schwermetallbindungsformverteilung lassen sich die wirklichen Anteile der Schwermetallsulfide wesentlich klarer differenzieren.

Besonders deutlich kann dies an Blei nachvollzogen werden, das methodenspezifisch in seinem sulfidischen Anteil der Bindungsformen nicht bestimmt werden kann. Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) reagiert hier durch die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ), das ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt besitzt. Hierdurch erfolgt eine Verschleppung in die residuale Phase, da  $\text{PbSO}_4$  erst durch den Totalaufschluß im letzten Schritt der sequentiellen Extraktion quantitativ gelöst wird.

Ein klares Beispiel liefert der Arendsee. In seinen Sedimenten korreliert der Bleigesamtgehalt ( $\text{Pb}_{\text{tot}}$ ) deutlich mit reduziertem Schwefel. Auch Monosulfidschwefel und simultan extrahiertes Blei weisen einen hohen Korrelationskoeffizienten auf. Die Bindungsformverteilung von Blei zeigt hingegen nur geringe Anteile der sulfidischen Phase auf. Allerdings treten hohe relative Anteile der residualen Fraktion, teilweise mehr als 60 %. Diese Fraktion wird im allgemeinen mit silikatischen Bindungsformen assoziiert. Da Blei jedoch nur in seltenen Fällen als Silikat auftritt, muß das in dieser Phase nachgewiesene Blei aus Sulfiden stammen.

Auch disulfidisch gebundenes Eisen ( $\text{FeS}_2$ ) wird innerhalb der Bindungsformanalyse verschleppt. Die Pyritpartikel werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur oberflächlich angegriffen. Es bildet sich eine oxidisch/hydroxidische Schicht, die eine vollständige Reaktion verhindert. Mit herkömm-

lichen Methoden ist folglich keine zuverlässige Diskriminierung der fünften und sechsten Phase möglich. Die Schwefelspeziation erlaubt jedoch eine Bilanzierung der sulfidischen Schwermetallanteile. Über die gemessene Konzentration von Disulfidschwefel wird der theoretische Gehalt an Pyrit, dem häufigsten sulfidischen Mineral, berechnet. Daraus folgt, daß die Metallsulfide nicht in dem dafür vorgesehenen Schritt des sequentiellen Elutionsverfahrens nach JAKOB et al. (1990) vollständig erfaßt werden. Es resultiert also eine Verschleppung in die abschließende, residuale Phase, in der durch den Einsatz von Flußsäure sämtliche verbliebenen Mineralisationen aufgeschlossen werden. Im Fall von Eisen ergibt erst die Addition der sulfidischen und der residualen Metallkonzentrationen in etwa die berechnete Pyritmenge.

Die Untersuchungen belegen, daß als unabdingbare Grundlage für die Erzielung kohärenter Resultate die genaue Kenntnis und Einbeziehung der sedimentologischen Gegebenheiten notwendig bleibt.

Unter Berücksichtigung dieser Grundbedingung resultiert aus der Sequenzierung von Sedimenten hinsichtlich ihrer Schwefel- und Schwermetallspeziationen ein schlüssiges Bild der Stoffdynamik im Laufe der Diagenese, wobei die Schwefelspeziation die Bindungsformen der Schwermetalle kontrolliert. Die Schwefelspeziesverteilung wird wiederum durch das Redoxverhältnis gesteuert, wobei der Anteil von  $C_{org}$  und vor allem auch die Porositäten und Permeabilitäten des Sediments eine maßgebende Rolle spielen.

Die gewonnenen Daten ermöglichen eine genauere Toxizitätsabschätzung von schwermetallbelasteten Sedimenten. Dazu bilden Schwefelspeziation, Schwermetallgesamtkonzentrationen, aber auch Permeabilitäten und Korngrößenverteilung die Grundlage für eine thermodynamischen Modellierung.

Schließlich sei darauf verwiesen, daß aufbauend auf den hier dargestellten Trennmethoden und analytischen Verfahren nur in einem weiteren Schritt die Untersuchung der separierten Sequenzen auf Schwefelisotope erfolgen kann. Die Verfolgung dieses Ansatzes wäre insofern besonders vielversprechend, als über die Schwefelisotopie der einzelnen Fraktionen genauere Aussagen zu den genetischen Bedingungen der Stoffumverteilung in Sedimenten (z. B. Biogeochemie) erzielt werden können.



# Literaturverzeichnis

- AG BODEN (1996). *Bodenkundliche Kartieranleitung*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Geologische Landesämter in der Bundesrepublik Deutschland, Hannover.
- AHERN, C. R., AHERN, M. R. & POWELL, B. (1998). *Guidelines of Lowland Acid Sulfate Soils (ASS) in Queensland 1998*. QASSIT, Department of Natural Resources, Resource Science Centre, Indooroopilly.
- AHLERS, C. (1998). Untersuchungen zu mineralischen Bindungsformen von Schwermetallen in Elbschlämmen. Dipl.-Arb. (unveröff.), TU Braunschweig. 135 S.
- ALEWELL, C. & MATZNER, E. (1996). Water,  $\text{NaHCO}_3^-$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{NaCl}$ -extractable  $\text{SO}_4^{2-}$  in acid forest soils. *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **159**: 235–240.
- ARAKAKI, T. & MORSE, J. W. (1993). Coprecipitation and adsorption of Mn(II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 9–14.
- BAKER, L. A., Herausgeber (1994). *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs: developed from a symposium sponsored by the Division of Environmental Chemistry, Inc., at the 201st national meeting of the American Chemical Society, Atlanta, Georgia*, Band 237 aus *Advances in chemistry*, Washington DC. American Chemical Society, American Chemical Society. 627 S.
- BATES, A. J., SPIKER, E. C., HATCHER, P. G., STOUT, S. A. & WEINTRAUB, V. C. (1995). Sulfur geochemistry of organic-rich sediments from Mud Lake, Florida, USA. *Chem. Geol.*, **121**(1–4): 245–262.
- BATES, A. L., SPIKER, E. C., OREM, W. H. & BURNETT, W. C. (1993). Speciation and isotopic composition of sulfur sediments from Jellyfish Lake, Palau. *Chem. Geol.*, **106**: 63–76.
- BERNER, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, **268**: 1–23.
- BERNER, R. A. (1980). *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Kapitel Sulfate Reduction, S. 149–161. Princeton University Press, Princeton. New Jersey.
- BERNER, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, **51**(2): 359–365.
- BERNER, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 605–615.

- BERNER, R. A. & RAISWELL, R. (1984). C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, **12**: 365–368.
- BEVERIDGE, T. J. (1981). Ultrastructure, Chemistry, and Function of the Bacterial Wall. *Int. Review of Cytology*, **72**: 229–316.
- BLOEM, E., LÜTTMANN, B. & GIANI, L. (1995). Jahreszeitliche Schwefeldynamik semisubhydrischer Salzmarschen. *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **158**: 251–256.
- BLOEM, E. M. (1998). *Schwefel-Bilanz von Agrarökosystemen unter besonderer Berücksichtigung hydrologischer und bodenphysikalischer Standorteigenschaften*. Dissertation, TU Braunschweig. 156 S.
- BOOTHMAN, W. S. & HELMSTETTER, A. (1992). *Vertical and seasonal variability of acid volatile sulfides in marine sediments*. Environmental Monitoring and Assessment Program Research Project Final Report. U. S. Environmental Protection Agency, Narragansett, Rhode Island.
- BRÜCHERT, V. (1998). Early diagenesis of sulfur in estuarine sediments: The role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 1567–1586.
- BÜCKINS, M. (2000). *Untersuchungen an Schwermetallen aus Sedimenten und Buntmetall-Schlacken*. Dissertation, TU Clausthal. 207 S.
- CALVERT, S. E. & BATCHELOR, C. E. (1978). *Initial report of the deep sea drilling project*, Band 42, Kapitel Major and minor element geochemistry of sediments from Hole 379A, Leg 42 B, deep sea drilling project, S. 527–539. US Govt. Printing Office, Washington D. C.
- CANFIELD, D. E., BOUDREAU, B. P., MUCCI, A. & GUNDERSEN, J. K. (1998). The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 767–781.
- CANFIELD, D. E. & RAISWELL, R. (1991). *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*, Band 9 aus *Topics in Geobiology*, Kapitel Pyrite Formation and Fossil Preservation, S. 337–387. Plenum Press, New York.
- CANFIELD, D. E., RAISWELL, R. T., WESTRICH, J. T., REAVES, C. M. & BERNER, R. A. (1986). The Use of Chromium Reduction in the Analysis of Reduced Inorganic Sulfur in Sediments and Shales. *Chem. Geol.*, **54**: 149–155.
- CHEN, B., SHAN, X.-Q. & SHEN, D.-Q. (1997). Nature of the HCl-soluble sulfate in the sequential extraction of sulfur in soils. *Fresenius J Anal Chem*, **357**: 941–945.
- COOK, R. B. & KELLY, C. A. (1992). *Sulphur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies*, Kapitel Sulphur Cycling and Fluxes in Temperate Dimictic Lakes. Elektron. Vers. (<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/chapter07.pdf>).
- COOPER, D. C. & MORSE, J. W. (1998a). Biogeochemical Controls on Trace Metal Cycling in Anoxic Marine Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 327–330.

- COOPER, D. C. & MORSE, J. W. (1998b). Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1076–1078.
- CORNWELL, J. & OWENS, M. (1998). *Sediment Biogeochemistry at Site 104 Open Water Placement Area — Final Report UMCES TS-167-98*. University of Maryland System for Maryland Port Administration, Cambridge.
- CROUZET, C., KEDZIOREK, M. A. M., ALTMANN, R. S. & BOURG, A. C. M. (2000). Speciation of inorganic sulphur in aquifer sediments contaminated by landfill leachate using chemical extraction techniques. *Environ. Technol.*, **21**: 285–296.
- CUTTER, G. A. & OATTS, T. J. (1987). Determination of Dissolved Sulfide and Sedimentary Sulfur Speciation Using Gas Chromatography–Photoionization Detection. *Anal. Chem.*, **59**: 717–721.
- DAVID, M. B., MITCHELL, M. J. & NAKAS, J. P. (1982). Organic and inorganic sulfur constituents of a forest soil and their relationship to microbial activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 847–852.
- DAVISON, W., LISHMAN, J. P. & HILTON, J. (1985). Formation of pyrite in freshwater sediments: Implications for C/S ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 1615–1620.
- DI TORO, D. M., MAHONY, J. D., HANSEN, D. J., SCOTT, K. J., CARLSON, A. R. & ANKLEY, G. T. (1992). Acid Volatile Sulfide Predicts the Acute Toxicity of Cadmium and Nickel in Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 96–101.
- DI TORO, D. M., MAHONY, J. D., HANSEN, D. J., SCOTT, K. J., HICKS, K. J., MAYR, S. M. & REDMOND, M. S. (1990). Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**: 1487–1502.
- DONALD, R. & SOUTHAM, G. (1999). Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(13/14): 2019–2023.
- ERKENBERG, A., PRIETZEL, J. & REHFUESS, K.-E. (1996). Schwefelausstattung ausgewählter europäischer Waldböden in Abhängigkeit vom atmogenen S-Eintrag. *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **159**: 101–109.
- FAIRBRIDGE, R. W., Herausgeber (1972). *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, Band IV A aus *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Van Nostrand Reinhold Company, New York [u. a.].
- FALBE, J. & REGITZ, M., Herausgeber (1991). *Römpp-Chemie-Lexikon*. Nummer 4. Thieme, Stuttgart, 9. Ausgabe.
- FERDELMAN, T. G., CHURCH, T. M. & LUTHER III, G. W. (1991). Sulfur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh sediment core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 979–988.
- FINDLAY, D. L., KLING, H. J., RÖNICKE, H. & FINDLAY, W. J. (1998). A paleolimnological study of eutrophied Lake Arendsee (Germany). *J. Paleolimnol.*, **19**: 41–54.

- FÖRSTNER, U. & CALMANO, W. (1982). Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger-schlämmen. *Vom Wasser*, **59**: 83–92.
- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment, Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*, Kapitel Mobilization of Metals from Sediments, S. 379–398. VCH, Weinheim [u. a.].
- FRANCOIS, R. (1987). A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 17–27.
- FRIEDRICH-EBERT-STIFTUNG, Herausgeber (1990). *Ökologische Modernisierung der Energieversorgung der DDR: Ziele, Instrumente, Kooperationsmöglichkeiten; eine Tagung des Vereins für Politische Bildung und Soziale Demokratie (DDR) und der Friedrich-Ebert-Stiftung*, Wirtschaftspolitische Diskurse, Leipzig, 19. April 1990. Verein für Politische Bildung und Soziale Demokratie (DDR) & Friedrich-Ebert-Stiftung, FES Library, Bonn. Elektron. Ausgabe: 46 S. bzw. 139 kB.
- FRIESE, K., WITTER, B., BRACK, W., BUETTNER, O., KRUEGER, F., KUNERT, M., RUPP, H., MIEHLICH, G., GROENGROEFT, A., SCHWARTZ, R., VAN DER VEEN, A. & ZACHMANN, D. W. (2000). *Remediation Engineering of Contaminated Soils*, Kapitel Distribution and Fate of Organic and Inorganic Contaminants in a River Floodplain—Results of a Case Study on the River Elbe, Germany, S. 373–426. Marcel Dekker, Inc., New York Basel.
- FURUKAWA, Y. & BARNES, H. L. (1995). Reactions Forming Pyrit from Precipitated Amorphous Ferrous Sulfide. In VAIRAVAMURTHY & SCHOONEN (1995), S. 194–205.
- GARBE-SCHÖNBERG, C.-D., ZEILER, M. & STOFFERS, P. (1997). Geochemische Stoffkreisläufe in Binnenseen: Akkumulation versus Remobilisierung von Spurenelementen. In MATSCHULLAT et al. (1997), Kapitel 18, S. 291–315.
- GIGGENBACH, W. (1973). Optical Spectra and Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solution at 20 °C. *Inorg. Chem.*, **11**(6): 1201–1207.
- GRÖNGRÖFT, A. (1999). Die Überflutungswahrscheinlichkeit der Auen im Bereich der unteren Mittelelbe. *Hamb. Bodenkundl. Arb.*, **44**: 171–180.
- HALBFASS, W. (1896). Der Arendsee in der Altmark. *Petermanns Mitt.*, **42**: 173–187.
- HANEKLAUS, S. (2001). Düngung mit Schwefel. Vortrag: Schwefel-Informationstag der FAL, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Braunschweig. Elektron. Vers. (<http://www.pb.fal.de/schwefeltag/silvia.pdf>).
- HARE, L., CARIGNAN, R. & HUERTA-DIAZ, M. A. (1994). A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.*, **39**: 1653–1668.
- HARGIS, L. G. (1988). *Analytical Chemistry: Principles and Techniques*. Prentice-Hall, London.
- HENNEKE, E. (1993). *Early diagenetic processes and sulfur speciation in porewater and sediments of the hypersaline Tyro and Bannock Basins, eastern Mediterranean*. Dissertation, Facultät Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht. 150 S.

- HENNEKE, E., LUTHER III, G. W., DE LANGE, G. J. & HOEFS, J. (1997). Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 307–321.
- HERBERT JR., R. B., BENNER, S. G., PRATT, A. R. & BLOWES, D. W. (1998). Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulfate-reducing bacteria. *Chem. Geol.*, **144**(1–2): 87–97.
- HERING, J. G. & STUMM, W. (1990). In: HOCELLA JR, M. F. & WHITE, A. F., Herausgeber, *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Band 23 aus *Reviews in Mineralogy*, S. 427–465. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- HOEHLER, T. M., ALPERIN, M. J., ALBERT, D. B. & MARTENS, C. S. (1998). Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**(10): 1745–1756.
- HOPP, M. (2001). Zeitliche Änderungen der Elementspezifikationen in Sedimentkernen des Arendsees von ca. 800 bis 1999 n. Chr. Dipl.-Arb. (unveröff.), TU Braunschweig. 88 S.
- HORDIJK, C. A., VAN ENGELN, J. J. M., KONKER, F. A. & CAPPENBERG, T. E. (1989). Determination of Total Sulfur in Freshwater Sediments by Ion Chromatography. *Wat. Res.*, **23**: 853–859.
- HOWARD, D. E. & EVANS, R. D. (1993). Acid-volatile sulfide (AVS) in seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**: 1051–1057.
- HOWARTH, R. W. (1979). Pyrite: Its Rapid Formation in a Salt Marsh and Its Importance in Ecosystem Metabolism. *Science*, **203**: 49–51.
- HOWARTH, R. W., STEWART, J. W. B. & IVANOV, M. V., Herausgeber (1992). *Sulphur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies*, Band 48 aus *SCOPE*. Elektron. Vers. (<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/contents.html>), U. K.
- HSIEH, Y.-P., CHUNG, S.-W., TSAU, Y.-J. & SUE, C.-T. (2002). Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods. *Chem. Geol.*, **182**: 195–201.
- HUERTA-DIAZ, M. A. & MORSE, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 2681–2707.
- HUERTA-DIAZ, M. A., TESSIER, A. & CARIGNAN, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.*, **13**: 213–233.
- HUPFER, M., GELBRECHT, J., SCHARF, B. & STEINBERG, C. (1997). Konzeptionelle Ansätze zur Steuerung des Phosphat-Haushaltes von Seen durch interne Maßnahmen. *Wasser & Boden*, **49**: 8–13.
- JAKOB, G., DUNEMANN, L., ZACHMANN, D. & BRASSER, T. (1990). Untersuchungen zur Bindungsform von Schwermetallen in ausgewählten Abfällen. *Abfallwirtschaftsjournal*, **2**(7/8): 451–457.

- JAKOBSEN, R. & POSTMA, D. (1999). Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow aquifer, Rømø, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(1): 137–151.
- KALBE, L. (1997). *Limnische Ökologie*. Teubner-Reihe Umwelt – Limnologie. Teubner, Stuttgart Leipzig.
- KENNEDY, J. H. (1987). *Analytical Chemistry: Principles*. Hyrcourt Brace Jovanovich, San Diego.
- KLAPPER, H. (1992). *Eutrophierung und Gewässerschutz*. Gustav Fischer, Jena.
- KÖNIG, A. (1930). *Bad Arendsee in der Altmark – Der Arendsee seine wunderbare Entstehung das Leben an seinen Ufern einst und jetzt*. G. Klipp Buchhandlung, Arendsee i. Alt. m.
- KUIVILA, K. M., MURRAY, J. W., DEVOL, A. H. & NOVELLI, P. C. (1989). Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 409–416.
- LANDERS, D. H., DAVID, M. B. & MITCHELL, M. J. (1983). Analysis of Organic and Inorganic Sulfur Constituents in Sediments, Soils and Water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **14**: 245–256.
- LARSEN, F. & POSTMA, D. (1997). Nickel Mobilization in a Groundwater Well Field: Release by Pyrite Oxidation and Desorption from Manganese Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **31**(9): 2589–2595.
- LAU SACHSEN-ANHALT, Herausgeber (2001). *Immissionsschutzbericht 2000*. Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt - Halle, Halle/Saale.
- LEONARD, E. N., MATTSON, V. R., HOKE, R. A. & ANKLEY, G. T. (1993). Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes. *Hydrobiologia*, **271**: 87–95.
- LIDE, D. R., Herausgeber (1996–1997). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton [u. a. ], 77. Ausgabe.
- LUTHER III, G. W. (1991). Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 2839–2849.
- LUTHER III, G. W. & CHURCH, T. M. (1992). *Sulphur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies*, Kapitel An Overview of the Environmental Chemistry of Sulphur in Wetland Systems. Nummer 48 aus HOWARTH et al. (1992).
- MARNETTE, E. C. L., BREEMEN, N. V., HORDIJK, K. A. & CAPPENBERG, T. E. (1993). Pyrite formation in two freshwater systems in the Netherlands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 4265–4177.
- MATSCHULLAT, J., TOBSCHALL, H. J. & VOIGT, H.-J., Herausgeber (1997). *Geochemie und Umwelt – Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*. Springer, Berlin.

- MEUSSLING, O. & BATT, H., Herausgeber (1993). *Der Arendsee anno 2000?*, Erstes See-Symposium, Arendsee. Arbeitsgemeinschaft der Arendsee, Presse-Druck- und Verlags-GmbH Augsburg.
- MORITA, R. Y. (1975). Psychrophilic bacteria. *Bact. Rev.*, **39**: 144–167.
- MORSE, J. W. (1993). Release of Toxic Metals via Oxidation of Authigenic Pyrite in Resuspended Sediments. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, S. 289–297.
- MORSE, J. W. (1994). Interactions of Trace Metals with Authigenic Sulfide Minerals: Implications for their bioavailability. *Mar. Chem.*, **46**: 1–6.
- MORSE, J. W. & ARAKAKI, T. (1993). Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 3635–3640.
- MORSE, J. W. & LUTHER III, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(19–20): 3373–3378.
- MORSE, J. W., MILLERO, F. J., CORNWELL, J. C. & RICKARD, D. (1987). The Chemistry of the Hydrogen Sulfide and Iron Sulfide Systems in Natural Waters. *Earth-Sci. Rev.*, **24**: 1–42.
- MÜLLER, B., LOTTER, A. F., STURM, M. & AMMANN, A. (1998). Influence of catchment quality and altitude on the water and sediment composition of 68 small lakes in Central Europe. *Aquat. Sci.*, **60**: 316–337.
- MÜLLER, G. (1997). Chronologie des anthropogenen Phosphor-Eintrags in den Bodensee und seine Auswirkung auf das Sedimentationsgeschehen. In MATSCHULLAT et al. (1997), Kapitel 19, S. 317–342.
- NRIAGU, J. O., COKER, R. D. & KEMP, A. L. W. (1979). Thiosulfate, polythionates, and rhodanese activity in Lakes Erie and Ontario sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **24**: 383–389.
- NRIAGU, J. O. & SOON, Y. K. (1985). Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 823–834.
- OHMOTO, H. & LASAGA, A. C. (1982). Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1727–1745.
- PLAGGE, M. (2000). Elementspeziationen von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Elbauen-sedimenten. Dipl.-Arb. (unveröff.), TU Braunschweig. 108 S.
- POSTMA, D. & JAKOBSEN, R. (1996). Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**(17): 3169–3175.
- PRUDEN, G. & BLOOMFIELD, C. (1968). The Determination of Iron(II) Sulphide in Soil in the Presence of Iron(III) Oxide. *Analyst*, **93**: 532–534.
- PYZIK, A. J. & SOMMER, S. E. (1981). Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 687–698.

- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.-F., RUBIO, R., URE, A. & MUNTU, H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (crm 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, **205**: 223–234.
- RECKE, M. (1987). *Untersuchungen über den Einfluß von Oxidationsprozessen auf die phasenspezifischen Bindungsformen und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in anoxischen Sedimenten*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg. 201 S.
- REIMANN, C. & DE CARITAT, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer, Berlin [u. a.].
- RICE, C., TUTTLE, M. L. & REYNOLDS, R. L. (1993). The analysis of forms of sulfur in ancient sediments and sedimentary rocks. comments and cautions. *Chem. Geol.*, **107**: 83–95.
- RICKARD, D., SCHOONEN, M. A. A. & LUTHER III, G. W. (1995). Chemistry of Iron Sulfides in Sedimentary Environments. In VAIRAVAMURTHY & SCHOONEN (1995), S. 168–193.
- RÍHA, J., Herausgeber (1995). *Ostracoda and Biostratigraphy*, Proceedings of the twelfth international symposium on ostracoda, Prag. International Research Group on Ostracoda, Balkema, Rotterdam.
- RÖHRIG, R. (2000). Mündliche Mitteilung. ARS 5: 24–26 cm entspricht Jahrhundertwende.
- RÖNICKE, H. (1993). Die Wasserbeschaffenheit des Arendsee. In MEUSSLING & BATT (1993), S. 19–26.
- RÖNICKE, H., BEYER, M. & ELSNER, W. (1998). Seekreideaufspülung am Arendsee – ein neues Restaurierungsverfahren für überdüngte Hartwasserseen. *GAIA*, **7**(2): 117–126.
- RÖNICKE, H., KLAPPER, H., TITTEL, J., BEYER, M. & ZIPPEL, B. (1997). Control of phosphorus and plankton by calcite flushing in Lake Arendsee: enclosure experiments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **26**: 768–771.
- SCHARF, B. W. (1998). Eutrophication history of Lake Arendsee (Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **140**: 85–96.
- SCHARF, B. W., HOLLWEDEL, W. & JÜTTNER, I. (1995). Fossil (Holocene) and living Ostracoda and Cladocera (Crustacea) from Lake Arendsee, Germany. In RÍHA (1995), S. 321–332.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1992). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke, Stuttgart.
- SCHMIDT, M., SIEBERT, W. & BAGNALL, K. W. (1975). *The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium*, Band 15 aus *Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, Kapitel Sulphur, S. 795–933. Pergamon, Oxford [u. a.].
- SCHOONEN, M. A. A. & BARNES, H. L. (1991a). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 1495–1504.



- SCHOONEN, M. A. A. & BARNES, H. L. (1991b). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 1505–1514.
- SCHWARTZ, R., GRÖNGRÖFT, A. & MIEHLICH, G. (2001). Teilprojekt 2 – Wasser- und Stoffhaushalt der Böden – Abschlußbericht. In *Probleme der Auwaldwiederherstellung und Folgen der Deichrückverlegung (FKZ: 033 957 1)*, Hamburg. Institut für Bodenkunde, Universität Hamburg.
- SIGG, L. M. & STUMM, W. (1996). *Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. vdf, Hochschulverlag an der ETH Zürich, Zürich [u. a. ], 4. Ausgabe.
- SKOOG, D. A. & WEST, D. M. (1976). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Kapitel Jones Reductor: Preparation and Use. Holt, Rinehart & Winston, New York.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M. & HOLLER, F. J. (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, S. 360–361. Saunders College Publishing.
- STAUDT, W. J. & SCHOONEN, M. A. A. (1995). Sulfate Incorporation into Sedimentary Carbonates. In VAIRAVAMURTHY & SCHOONEN (1995), S. 332–345.
- STÜBEN, D., WALPERSDORF, E., VOSS, K., RÖNICKE, H., SCHIMMELE, M. & BABOROWSKI, M. (1998). Application of lake marl at the Lake Arendsee, NE Germany: First results of geochemical monitoring during the restoration experiment. *The Science of the Total Environment*, **218**: 33–44.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**: 844–851.
- THAMDRUP, B., FOSSING, H. & JØRGENSEN, B. B. (1994). Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 5115–5129.
- THODE-ANDERSEN, S. & JØRGENSEN, B. B. (1989). Sulfate reduction and the formation of <sup>35</sup>S-labeled FeS, FeS<sub>2</sub>, and S<sup>0</sup> in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 793–806.
- THORMEIER, H.-D. (1993). Der Arendsee. In MEUSSLING & BATT (1993), S. 11–14.
- TUREKIAN & WEDEPOHL (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**: 175–192.
- TUTTLE, M. L., GOLDHABER, M. B. & WILLIAMSON, D. L. (1986). An Analytical Scheme for Determining Forms of Sulphur in Oil Shales and Associated Rocks. *Talanta*, **33**: 953–961.
- TUTTLE, M. L., RICE, C. A. & GOLDHABER, M. B. (1990). Geochemistry of Organic and Inorganic Sulfur in Ancient and Modern Lacustrine Environments. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels; ACS Symposium Series 429*, S. 114–148.
- URBAN, N. R. (1994). Retention of Sulfur in Lakes. In BAKER (1994), S. 323–369. 627 S.

- URBAN, N. R., ERNST, K. & BERNASCONI, S. (1999). Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(6): 837–853.
- VAIRAVAMURTHY, M. A. & SCHOONEN, M. A. A., Herausgeber (1995). *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, Band 612 aus *ACS Symposium Series*, Washington DC. American Chemical Society, American Chemical Society.
- VAN DEN BERG, G. A. (1998). *Geochemical behaviour of heavy metals in a sedimentation area of the rivers Rhine and Meuse*. Dissertation, Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht. 143 S.
- VAN DER VEEN, A. (1997). Schwermetall-Speziationen in Sedimenten der Elbe bei Magdeburg. Dipl.-Arb. (unveröff.), TU Braunschweig. 100 S.
- VAN DER VEEN, A. (1998). Geochemische Schwermetallkartierung in der Elbaue Wittenberge/Sachsen-Anhalt. Dipl.-Kart. (unveröff.), TU Braunschweig. 60 S.
- VOGT, M. (1999). Zeitliche Schwermetall-Belastungsentwicklung in Sedimenten aus Elbaue-Wehlen im Bereich Schönberg und Neukirchen bei Wittenberge (Sachsen-Anhalt). Dipl.-Arb. (unveröff.), TU Braunschweig. 90 S.
- VOGT, M. (2000). Geochemische Kartierung toxischer Schwermetalle in umweltbelasteten Böden der Elbaue im Bereich Schönberg und Neukirchen bei Wittenberge. Dipl.-Kart. (unveröff.), TU Braunschweig. 63 S.
- WAKEFIELD, E. M. & ANDERSON, M. A. (2001). Internal Loading of Nutrients in Lakes: A Comparison Between 3 Different Lakes in Southern California. Tagungsposter.
- WEDEPOHL, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**(7): 1217–1232.
- WERSIN, P., HÖHENER, P., GIOVANOLI, R. & STUMM, W. (1991). Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chem. Geol.*, **90**: 233–252.
- WHELPDALE, D. M. (1992). *Sulphur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies*, Band 48 aus *SCOPE*, Kapitel An Overview of Atmospheric Sulphur Cycle. Elektron. Vers. (<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/chapter02.pdf>).
- WIEDER, R. K., LANG, G. E. & GRANUS, V. A. (1985). An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat. *Limnol. Oceanogr.*, **30**(5): 1109–1115.
- WILHELMY, H. & SCHARF, B. W. (1996). Makrozoobenthos des Arendsees, Sachsen-Anhalt. *Braunschw. Naturkd. Schr.*, **5**(1): 85–90.
- WILKIN, R. T. & BARNES, H. L. (1996). Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 4167–4179.
- WILKIN, R. T. & BARNES, H. L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 323–340.

- ZACHMANN, D. W. & BLOCK, R. (1994). Studies of the availability of toxic heavy elements in soils and sediments in the vicinity of a lead smelting site (Germany). *Water, Air and Soil Pollution*, **78**: 317–334.
- ZAGGIA, L. & ZONTA, R. (1997). Metal-Sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals. *Appl. Geochem.*, **12**: 527–536.
- ZAJIC, J. E. (1969). *Microbial Biogeochemistry*. Academic Press, New York London.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G. W. (1989). Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*, **59**: 505–510.
- ZHABINA, N. N. & VOLKOV, I. I. (1978). A Method of Determination of Various Sulfur Compounds in Sea Sediments and Rocks. *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, **3**: 735–746.
- ZUCKER, A., HELGER, H. & ZECH, W. (1986). Schwefelformen saurer Böden unter Nadelwald in Nordostbayern. *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **149**: 110–119.



**Teil IV**

**Anhang**



# Anhang A

## Analytik und Methodik

### A.1 Korngrößenfraktionierung

#### A.1.1 Feinkornanteil in Sedimenten des Haken

Der Feinkornanteil ( $< 125 \mu\text{m}$ ) in den Sedimenten des Haken wurde durch Sieben (Nylongaze) des getrockneten Materials bestimmt.

### A.2 Bestimmung von Kohlenstoff: $C_{\text{tot}}$ , $C_{\text{org}}$ und $C_{\text{carb}}$

Die Messung von Kohlenstoff erfolgt mit der LECO CS-144. Die Probe wird hierbei unter Sauerstoffstrom verbrannt und das katalytisch entstehende  $\text{CO}_2$  per Infrarotdetektion quantifiziert.

Der Gesamtgehalt von Kohlenstoff ( $C_{\text{tot}}$ ) wird an unbehandeltem Probenmaterial bestimmt. Zur Erfassung des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{\text{org}}$ ) wird die Probe vor der Messung mit Salzsäure behandelt, um karbonatische Anteile zu entfernen. Der karbonatisch gebundene Kohlenstoff ( $C_{\text{carb}}$ ) wird schließlich durch die Bildung der Differenz zwischen  $C_{\text{tot}}$  und  $C_{\text{org}}$  ermittelt.

- $C_{\text{tot}}$ 
  - Einwaage: ca. 25 mg
- $C_{\text{org}}$ 
  - Einwaage: ca. 25 mg
  - Tiegel in Glasschale setzen, Glasschale mit aqua bidest. befüllen, 1 ml 4 N HCl in Tiegel geben
  - 2–4 h bei Raumtemperatur reagieren lassen
  - bei  $60^\circ\text{C}$  auf der Heizplatte eindampfen
  - Prozedur wiederholen, dabei den Tiegel nur mit aqua bidest. befüllen
- $C_{\text{carb}}$ 
  - berechnet als Differenz zwischen  $C_{\text{tot}}$  und  $C_{\text{org}}$
  - $C_{\text{carb}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{org}}$

## A.3 Aufschlußverfahren

### A.3.1 Königswasseraufschluß (DIN 38414 S7)

- 0,2 g analysenfein gemahlene Probe
- 20 ml Königswasser (3 Teile HCl, 1 Teil HNO<sub>3</sub>)
- mehrstündige Vorreaktionszeit
- bei 80 °C auf einer Heizplatte fast bis zur Trockne eindampfen
- mit 20ml 1 N HCl aufnehmen

Abweichend vom obigen Schema wurden die Gesamtgehalte der Sedimente des Arendsees an feuchtem Originalmaterial (ca. 0,5 g) durchgeführt. Jeweils die unteren Sandlagen der Kerne sowie der komplette Kern ARS 5 IV wurden einem Totalaufschluß unterzogen.

### A.3.2 Totalaufschluß/Flußsäureaufschluß

- 0,2 g analysenfein gemahlene Probe
- 2 ml Oxalsäure + 7 ml HNO<sub>3</sub>
- mehrstündige Vorreaktionszeit
- 7 ml Flußsäure (HF) zugeben
- mehrstündige Vorreaktionszeit
- bei 180 °C auf einer Heizplatte in Digestorium mit Luftwäsche fast bis zur Trockne eindampfen
- mit 20 ml 1 N HNO<sub>3</sub> aufnehmen

## A.4 Korrektur der Elementgehalte

### A.4.1 Karbonatkorrektur

Zur Korrektur der Elementgehalte wird der Calciumkarbonatgehalt (Cc) herausgerechnet. Dies geschieht vorzugsweise über den karbonatisch gebundenen Kohlenstoff (C<sub>carb</sub>). Für die Sedimente des Arendsee wurde jedoch Calcium als Berechnungsbasis verwendet (Formel A.1).

Zur C<sub>carb</sub>-Bestimmung wurden sehr geringe Probenmengen eingesetzt (< 20 mg). Daher können Inhomogenitäten nicht ausgeschlossen werden. Die Ca-Konzentration wurde ausgehend von 200 mg gemessen. Die Werte sind daher zuverlässiger. Ein Vergleich zwischen den aus Ca und C<sub>carb</sub> berechneten Ca-Karbonatwerten zeigt, daß die Annahme, daß in den Sedimenten des Arendsee Ca fast vollständig als Karbonat vorliegt berechtigt ist. Nur in wenigen Ausnahmen übersteigen die Ca-Cc-Werte die C<sub>carb</sub>-Cc (Abb. A.1).



$$[\text{Cc in \%}] = \frac{[\text{Ca in \%}] \cdot 100,0868}{40,0779} \quad (\text{A.1})$$

$$[\text{Element}_{\text{kor.}}] = \frac{[\text{Element}_{\text{unkorr.}}] \cdot 100}{(100 - [\text{Cc in \%}])} \quad (\text{A.2})$$

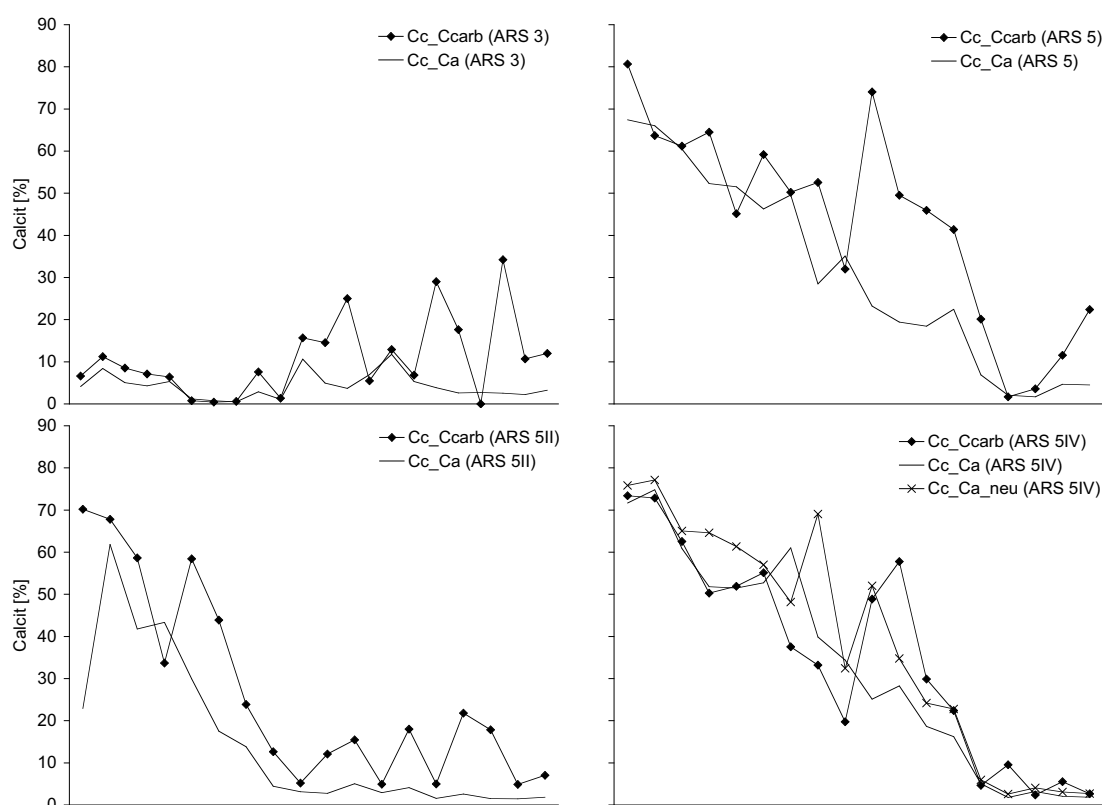


Abbildung A.1: Vergleich zwischen Ca-Karbonatgehalt berechnet aus Ca bzw.  $C_{\text{carb}}$

## A.4.2 Korrektur für organische Substanz

Ähnlich wie Karbonat kann der Gehalt an organischer Substanz in Sedimenten Verdünnungseffekte und Scheinkorrelationen hervorrufen, aber auch echte Korrelationen überdecken. Die Elementkonzentrationen wurden daher in bezug auf den Gehalt an organischer Substanz korrigiert.

Die organische Substanz (OM) bzw. der Humusgehalt eines Substrats können nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) und AG BODEN (1996) durch Multiplikation der gemessenen  $C_{\text{org}}$ -Konzentration mit 1,724<sup>(a)</sup> bis 2,0<sup>(b)</sup> berechnet werden, um die notwendigen Angaben

<sup>(a)</sup>SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992): angenommener mittlerer C-Gehalt der organischen Substanz von Ackerböden (58 %), entspricht Mittelwert isolierter Humussäuren, Streu dagegen relativ C-arm (50 %)

<sup>(b)</sup>AG BODEN (1996): für Torfe und Auflagehumus

für die Korrektur zu erhalten. Für die Sedimente des Arendsees wurde ein Umrechnungsfaktor für  $C_{\text{org}}$  in organische Substanz von 1,724 verwendet, da die OM zum einen aus der Erosion der umliegenden Ackerböden und zum anderen aus der hohen Algenproduktion des Sees resultiert. Algen ( $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$  in SIGG & STUMM, 1996) enthalten etwa 36 Gew.-% C, so daß der niedrigere Umrechnungsfaktor den realen Bedingungen näher kommt.

Es bleibt jedoch anzumerken, daß diese Korrektur eine relativ grobe Näherung darstellt. Die Zusammensetzung der OM hat sich im Laufe der Sedimentationsgeschichte sehr wahrscheinlich durch die Veränderung des Trophiestatus und die Nutzung der Böden im Einzugsgebiet geändert. Der mikrobielle Abbau der sedimentären OM besitzt ebenfalls Einfluß auf die Zusammensetzung der organischen Substanz.

$$[\text{OM in Gew.} - \%] = [C_{\text{org}} \text{ in Gew.} - \%] \cdot 1,724 \quad (\text{A.3})$$

$$[\text{Element}_{\text{kor.}}] = \frac{[\text{Element}_{\text{unkorr.}}] \cdot 100}{(100 - [\text{OM in Gew.} - \%])} \quad (\text{A.4})$$

## A.5 Schwefelextraktionsverfahren

Tabelle A.1: Arbeitsanleitung zur Durchführung der sequentiellen Extraktion von Schwefel

Phase		Lösung	Ar	Std.	Verfahren	Nachweis
1	S <sup>0</sup>	Methanol/Toluol (3:1)	x	2x14	+ 20 ml M/T-Gemisch in ZG unter Luft-Abschluß (Ar, DuraSeal) 14 h schütteln; zentrifugieren; Lsg.-Mittel dekantieren und sammeln; Prozedur wiederholen	Lsg.-Mittel verdampfen; ca. 30 ml H <sub>2</sub> O + 3 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zugeben, Uhrglas auflegen, 1 h bei schwacher Siedhitze halten, Ränder mit H <sub>2</sub> O abspülen; evtl. Vorgang wiederholen bis Farbumschlag auftritt; ICP-OES
2a	AVS	6 M HCl (final: ca. 1 M)	x	ca. 1	Rückstand in Glaskolben überführen; mit Ar spülen (ca. 5 min); Ar abstellen; + x ml HCl (Menge berechnen) ; Ar-Zufuhr (2 Blasen/sec.); 15–20 min bei RT; erhitzen bis zum Kochen; Hitze reduzieren (20–25 min);	freiwerdendes H <sub>2</sub> S in 65 ml 0,3 M NaOH auffangen; unter Zugabe von 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ca. 1 h schwach siedend zu SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> oxidieren; ICP-OES
2b	ASS + SEM				in ZG überführen, zentrifugieren, dekantieren; Lsg. sammeln	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in Lsg.; ICP-OES
3	PolyS	wie bei 1	x	2x14	wie bei 1	wie bei 1
4	DiS	Ethanol (unvergällt), 1 M CrCl <sub>2</sub> , konz. HCl	x	ca. 1	getrockneten Rückstand in Glaskolben überführen; + 10 ml Ethanol; mit Ar spülen (ca. 5 min); Ar abstellen; sukzessive Zugabe von 40 ml CrCl <sub>2</sub> und 20 ml HCl; Ar-Zufuhr (2 Blasen/sec.); 15–30 min bei RT; erhitzen bis zum Kochen; Hitze reduzieren (20–25 min); in ZG überführen, zentrifugieren, dekantieren	wie bei 2a
5	S <sub>org</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	2–3	getrockneten Rückstand in BG mit 30 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kochen bis Farbumschlag auftritt; evtl. erneute H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zugabe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in Lsg.; ICP-OES

Tabelle A.2: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation

Autor(en)	Probe	Methode	Material	Schwefel: Bindungsformen und Extraktionsmethoden/-mittel						
				1	2	3	4	5	6	7
ZHABINA & VOLKOV (1978)	marine Sed., Gest.	seq (1-6)	frisch	Sulfid-S: heiße 1,5 N HCl	Sulfat-S: in Filtrat 1	S <sup>0</sup> : Aceton	bitum. S <sub>org</sub> : Aceton,...	Py-S: Cr(II)	S <sub>org</sub> : Oxidation in Sulfat	
TUTTLE et al. (1986)	Ölsfr. u. assoz. Gest.	seq (1-4)	–	Monosulfide: heiße 6 N HCl (+ SnCl <sub>2</sub> )	säurelös. S: in Filtrat 1	Disulfid-S: Cr(II)	S <sub>org</sub> (inkl. Baryt): Eschka's Mischung			
BATES et al. (1993)	rez. marine Sed.	seq (1-4;5)	gfr.getr.	Monosulfide: heiße 6 N HCl	Disulfide: Cr(II)-Reduktion	Sulfat: Filtrat + Br-Wasser	restl. S: Eschka's Mischung	S <sup>0</sup> : Aceton-Extr.		
CUTTER & OATTS (1987)	marine und Süßwassersed.	seq (1-2;3-4)	gefr.; luftgetr. (Py-Best.)	AVS: kalte 1 N HCl	Greigit: KI-Lsg. + NaBH <sub>4</sub>	S <sup>0</sup> : CCl <sub>4</sub>	Py: Cr(II) reduction			
CANFIELD et al. (1986)	junge u. alte Sed.; Tonsteine	–	–	reduced anorganic S species: Cr(II) reduction						
FRANCOIS (1987)	marine Sed.	seq (1-5)	gfr.getr.	S <sup>0</sup> : Benzol	hum. S: 0,5 N NaOH	hum. AVS: HCl (pH 2)	hum. Sulfat-Ester: 5 N HCl	Py: Cr(II)		
THODE-ANDERSEN & JØRGENSEN (1989)	küstennahe marine Sed.	seq (1-4)	fixiert mit ZnAc + gefr.	S <sup>0</sup> : CS <sub>2</sub>	AVS (inkl. Greigit): heiße 1 N HCl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : aqua dest.	S <sup>0</sup> (Artefakt): CS <sub>2</sub>	CRS (Py): Cr(II)		

Tabelle A.3: Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation

Autor(en)	Probe	Methode	Material	Schwefel: Bindungsformen und Extraktionsmethoden/-mittel						
				1	2	3	4	5	6	7
FERDELMAN et al. (1991)	Salz- marsch	seq (1-2; 3; 4-5)	dunkel, gefr., N <sub>2</sub>	S <sup>0</sup> : Aceton- Freon	nonpolar S <sub>org</sub> : mit 1 (Aceton- Freon)	hum. Subst.: basisch extr. S	AVS: heiße 6 N HCl	Py-S: Cr(II)		
THAMDRUP et al. (1994)	küstenna- he marine Sed.	seq		AVS (H <sub>2</sub> S +FeS): 2 N HCl	CRS (S <sup>0</sup> +FeS <sub>2</sub> )	S <sup>0</sup> : CS <sub>2</sub>				
ALEWELL & MATZNER (1996)	Böden	par		Sulfat: NaHCO <sub>3</sub>	Sulfat: NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Sulfat: NaCl				
HENNEKE et al. (1997)	anox. hyper- salinare Sed.	seq (1;2- 5;6;7)	4 °C, N <sub>2</sub> ; getr. für Py-Best.	S <sub>tot</sub> : HF + HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	element. S: Metha- nol/Toluol	LMW non-polar organic S: Metha- nol/Toluol	org. Po- lysulfide: Metha- nol/Toluol	hum. S: 0,5 M NaOH	AVS: 3 N HCl	Py-S: Cr(II)
BRÜCHERT (1998)	Estuar- sed.	seq (1-4;- 6)	gefr.; N <sub>2</sub>	element. S: Soxhlet- Extrakt. (Cu); hum. Extr. + Rückst.	hum. acid S: hum. Ex- tr. + HCl: Präzip. d. Huminsäu- ren	fulvic acid S: Filtrat aus 2 + Dialyse	Kerogen-S: Rückst. aus 3 + HCl + HF	AVS: Rückst. aus 1 + 6 N HCl	CRS (Py): Cr(II)	

Tabelle A.4: Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation

Autor(en)	Probe	Methode	Material	Schwefel: Bindungsformen und Extraktionsmethoden/-mittel						
				1	2	3	4	5	6	7
CANFIELD et al. (1998)	Sed.	par ab 1	fixiert mit ZnAc + gefr.; gfr.getr.	AVS: kalte 1 N HCl	hydrolis. org. S (HYOS): Filtrat aus 1 + 50 % Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S <sub>tot</sub> nach Säuredest. (TSAA): Aliq. aus Rückst. aus 1 verbrannt	Soxhlet- extr. S (SOXS): Soxhlet (Cu)	Cr-reduz. S nach Säure- dest. (CRS- AS): Cr(II)	tot. Cr- reduz. S (TCRS = CRIS [FeS <sub>x</sub> + S <sup>0</sup> ] + CROS [CRS-AS – Py]): Aliq. v. Rückst. aus 1 + Cr(II)	Non-CROS = TSAA – TCRS
COOPER & MORSE (1998a)	anox. ma- rine Sed.	par	gefr.	AVS: kalte 6 N HCl + SnCl <sub>2</sub>	tot. re- duzierter anorg. S (TRS): Cr(II)	Py-S = TRS – AVS				
MARNETTE et al. (1993)	Seesed.	par	gfr.getr., N <sub>2</sub>	AVS: heiße 12 N HCl	Py: HF; HNO <sub>3</sub>					
NRIAGU & SOON (1985)	Seesed.	seq (1-6)	frisch	AVS: 2 N HCl	säurelösl. S: Filtrat aus 1	element. S: Soxhlet- Extr.	Py-S: Zn, 6 N HCl	Sulfat- Ester: HI	C-geb. S: Eschka's Mischung	
HARE et al. (1994)	Tox.- Abschät- zung (AVS- Modell)	–	gefr.	AVS: 1 N kalte HCl						
DI TORO et al. (1992, 1990)	Tox.- Abschät- zung (AVS- Modell)	–	frisch	AVS: 6 N → 0,5 N kalte HCl (1 h)						

Tabelle A.5: Fortsetzung: Übersicht ausgewählter Verfahren zur Schwefelspeziation

Autor(en)	Probe	Methode	Material	Schwefel: Bindungsformen und Extraktionsmethoden/-mittel						
				1	2	3	4	5	6	7
VAN DEN BERG (1998)	Flußsed.	–	frisch	AVS: 1 N HCl						
COOPER & MORSE (1998b)	anox. Sed.	–	Standards	AVS: kalte 1 N HCl (24 h)	AVS: kalte 6 N HCl (1 h)					
BLOEM et al. (1995)	Böden (Salzmarshen)	par	gfr.getr.; frisch + N <sub>2</sub> (f. Sulfid-Best.)	Gesamt-S: HNO <sub>3</sub> /HCl	Sulfid-S: HCl	Sulfat-S: MgCl <sub>2</sub>	S <sub>org</sub> : berechnet aus Gehalt an OM	Py-S: berechnet		
BLOEM (1998)	Böden: S-Bilanz	–	getr., gemörsert, gesiebt (< 2 mm)	Gesamt-S: Leco	Sulfat-S: Ionenchromatographie					
ZUCKER et al. (1986)	Böden (Nadelwald)	seq	getr., gesiebt (< 2 mm)	H <sub>2</sub> Oextrah. S	MgCl <sub>2</sub> -extrah. S	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -extrah. S	Ester-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C-geb. S	reduz. S <sub>org</sub> : Zn/HCl	
ERKENBERG et al. (1996)	Böden (Wald)	par	luftgetr.	Gesamt-S	Gesamt-SO <sub>4</sub>	anorg. SO <sub>4</sub>	wasserlösl. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gesamt-S <sub>org</sub> = 3 – 1	Sulfat-Ester = 2 – 3	C-geb. S (C-S) = 5 – 6

Abkürzungen: Aliq. = Aliquot; Best. = Bestimmung; C-geb. = direkt an Kohlenstoff gebunden; extrah. = extrahierbar, extrahiert; Extr. = Extrakt(ion); gefr. = gefroren; gefr.getr. = gefriergetrocknet; getr. = getrocknet; hum. = humisch; par = parallel; Py = Pyrit; reduz. = reduzierbar; seq = sequentiell; tot. = total; ZnAc = Zinkacetat

## A.6 Bindungsformanalyse nach Jakob et al. (1990)

Tabelle A.6: Arbeitsanleitung zur sequentiellen Extraktion nach JAKOB et al. (1990)

Phase		Lösung	M	pH	Std.	Herstellung der Extraktionslösung	Verfahren
1	adsorbierte Kationen	Ammonium-acetat	1	7	2	77,08 g $\text{NH}_4\text{OAc}$ in 1000 ml aqua bidest lösen; mit $\text{NH}_4\text{OH}$ (1+3) auf pH 7 einstellen	1 g Probe + 20 ml Lösung in Zentrifugenglas, 2 h über Kopf schütteln; zentrifugieren (10 min, 3 500 U/min), klare Teilprobe mittels Zugpipette abziehen, restliche Lösung abziehen
2	karbonatisch	Natriumacetat	1	5	5	82,03 g $\text{NaAc}$ in 1000 ml aqua bidest lösen; mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) auf pH 5 einstellen	Rückstand + 20 ml Lösung, 5 h über Kopf schütteln; zentrifugieren, klare Teilprobe abziehen, restliche Lösung abziehen
3	leicht reduzierbar	Hydroxyl-ammonium-chlorid	0,1	2	12	6,949 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 1000 ml aqua bidest lösen; mit $\text{HNO}_3$ auf pH 2 einstellen	Rückstand + 100 ml Lösung, 12 h über Kopf schütteln; zentrifugieren, klare Teilprobe abziehen, restliche Lösung abziehen
4	weniger leicht reduzierbar	Ammoniumoxalat/ Oxalsäure	0,2	3	24	28,42 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 500 ml aqua bidest lösen; 25,21 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in 500 ml aqua bidest lösen; beide Lösungen mischen; mit $\text{HNO}_3$ auf pH 3 einstellen	Rückstand + 100 ml Lösung, 24 h über Kopf schütteln; zentrifugieren, klare Teilprobe abziehen, restliche Lösung abziehen
5	organisch-sulfidisch	Wasserstoffperoxid				$\text{H}_2\text{O}_2$ (30 %)	Rückstand mit ca. 30 ml $\text{H}_2\text{O}_2$ (30 %) in Bechergläser spülen, auf Heizplatte mehrere h digerieren (bis zur Trockene: Ist die Reaktion kurz vor dem Eindampfen noch nicht vollständig abgelaufen, erneut $\text{H}_2\text{O}_2$ dazugeben), heftig reagierende Proben lassen sich durch Rühren mit Glasstab und kurzzeitiges Abkühlen im Wasserbad kontrollieren;
		Ammonium-acetat	1	7	12	s. Phase 1	mit 100 ml Lösung b in Zentrifugenglas spülen, 12 h über Kopf schütteln; zentrifugieren, klare Teilprobe abziehen, restliche Lösung abziehen
6	residual	Flußsäure				7 ml $\text{HNO}_3$ + 2 ml $\text{HClO}_4$ zugeben; über Nacht vorreagieren lassen; 7 ml HF zufügen und bei 160 °C eindampfen lassen; 2 ml $\text{HClO}_4$ + 7 ml HF zufügen und bei 160 °C eindampfen lassen	Rückstand mit $\text{HNO}_3$ in Zentrifugenglas lösen und über Nacht stehenlassen; mit aqua bidest in Teflontiegel spülen, eindampfen; HF-Aufschluß; mit 20 ml 1 n HCl aufnehmen; über Nacht stehenlassen, klare Teilprobe abziehen und in ausgewogene PE-Flaschen abfüllen; Restlösung eindampfen; erneut aufschließen; mit 10 ml 1 n HCl aufnehmen, und restlos in PE-Flasche überführen; VF ergibt sich aus Lösungsgewicht



## **Anhang B**

### **Arendsee: Probenbeschreibung, Meßdaten, Korrelationskoeffizienten**

## B.1 Arendsee: Probenbeschreibung

Tabelle B.1: Beschreibung von Kern ARS 3

Probennahme 20.4.1999, 48 m Wassertiefe, 160 cm Kernlänge, 6 cm Durchmesser, Kolbenlot nach Niederreiter

Probe	Teufe [cm]	Farbe	Beschaffenheit
7762	0–2	braun	leicht sandiges Sed., mit helleren Lagen (?See- kreide)
7763	2–4		dito
7764	4–6		dito
7765	6–8		dito
7766	8–10		dito
7767	10–15	grau	Probe auffallend sandiger, mit dunklen schwarzen Bereichen, die viele grobe Pflanzenreste enthalten
7768	15–20	grau	sandreich (Mittelsand), keine Pflanzenreste, Hellglimmer-Blättchen, homogen
7769	20–25		dito
7770	25–30	grau bis braun	weniger Sand, toniger
7771	30–40		wieder auffallend sandiger, Hellglimmer, keine Pflanzenreste, dunkelgraue, jedoch nicht tonigere Lagen (?Rutschung von Kern1685?)
7772	40–50	dunkelbraun	tonig, weniger sandig, kein Hellglimmer, keine Pflanzenreste
7773	50–60	dunkelbraun	tonig, einige schwarze Lagen mit Pflanzenresten
7774	60–70	fast schwarz	kaum noch Sand
7775	70–80		dito
7776	80–90	heller	wieder sandiger werdend (nicht besonders auf- fällig), wenig Hellglimmer
7777	90–100	dunkler	wieder dunkler, Sandgehalt gleichbleibend, wenig Hellglimmer
7778	100–110		dito
7779	110–120		dito
7780	120–130		dito
7781	130–140		dito
7782	140–150	graubraun	sandiger, Hellglimmer
7783	150–160	dito	dito, schwarze Lage
7803	160–170		mittel-grobk. Sand

Tabelle B.2: Beschreibung von Kern ARS 5

Probennahme 22.4.1999, 50 cm Kernlänge, 9 cm Durchmesser, Mondsee-Corer

Probe	Teufe [cm]	Farbe	Beschaffenheit
7744	0–2	dunkelbraun	stark wasserhaltig, quasi flüssig; wenig Seekreide, schlierig verteilt
7745	2–4	braun bis schwarz	Wassergehalt nimmt ab, ca. $\frac{1}{2}$ der Probe besteht aus Seekreide, schlierig verteilt, Sed. tonig, braune bis schwarze Färbung
7746	4–6	braun	Wassergehalt bleibt gleich; Seekreide (schlierig, beige-grau) ca. $\frac{1}{3}$ der Probe, tonig, dünne schwarze Lagen (mit Pflanzenresten)
7747	6–8	dunkelbraun schwarz	bis wie 7745, jedoch Anteil an Seekreide abnehmend, Sed. wird dunkelbraun-schwarz
7748	8–10	dunkelbraun	Wassergehalt abnehmend, Probe noch breiig, Seekreide abnehmend, Sed. dunkelbraun (wenige Wurzelreste), schwarze Lagen mit Pflanzenresten
7749	10–12		dito
7750	12–14		nur noch geringe Anteile an Seekreide, ansonsten wie 7749
7751	14–16	dunkelbraun schwarz	bis geringe Anteile an Seekreide, tonig
7752	16–18		dito
7753	18–20		dito
7754	20–22	dunkelbraun	keine Seekreide mehr zu erkennen, leicht sandiger, homogen
7755	22–24		dito
7756	24–26		dito
7757	26–30		dito
7758	30–35	fast schwarz	
7759	35–40	fast schwarz	tonig, mit helleren, dunkelbraunen, sandigeren „Lagen“
7760	40–45		dito
7761	45–50	helleres Dunkelbraun	wenige schwarze Lagen (mit Pflanzenresten, ?Blätter)

Tabelle B.3: Beschreibung von Kern ARS 5 II

Probennahme 23.4.1999, 105 cm Kernlänge, 9 cm Durchmesser, Kolbenlot nach Niederreiter

Probe	Teufe [cm]	Farbe	Beschaffenheit
7784	0–2,5	dunkelbraun	sehr wasserreich, Pflanzenreste in schwarzen Lagen, Übergang vom Mosi (grünes synthetisches Gesteckmoos) zur Probe undeutlich, Seekreide (ca. $\frac{1}{4}$ der Probe)
7785	2,5–5	dunkelbraun	deutlich weniger Seekreide, tonig, keine Pflanzenreste
7786	5–10	dunkelbraun	sehr wasserreich (quasi flüssig), Seekreide abnehmend, viele schwarze Lagen mit Pflanzenresten; (Abstand nur geschätzt, da Probe zu schnell aus Inliner herausgelaufen)
7787	10–12,5	dito	fester werdend, weniger breiig, keine Seekreide, sondern Warven
7788	12,5–15	dunkelbraun	leicht sandig, wenig Pflanzenreste, ziemlich homogen
7789	15–17,5	dunkelbraun	homogen, keine Pflanzenreste
7790	17,5–20	braun	leicht sandiger, homogen, keine Pflanzenreste
7791	20–25	dunkelbraun	hellere Lage nicht auffallend sandiger
7792	25–30	dunkelbraun schwarz	bis im schwarzen Bereich Pflanzenreste
7793	30–35	dunkelbraun schwarz	bis in schwarzen Anteilen Pflanzenreste
7794	35–40	dito	dito
7795	45–50	dito	dito; graue Lage (sandiger) bei 45 cm, dunkle Bereiche mit Pflanzenresten
7796	55–60	dunkelbraun	homogen, keine Pflanzenreste
7797	65–70	dito	dito
7798	75–80	fast schwarz	homogen, viele Pflanzenreste
7799	85–90	dito	homogen, keine Pflanzenreste
7800	95–100	etwas heller werdend	leicht sandiger
7801	100–105		auffallend sandiger, kein Hellglimmer; Probe wurde direkt über Sand entnommen.
7802	105–??		Sand aus hängendem Abschnitt

Tabelle B.4: Beschreibung von Kern ARS 5 IV

Probennahme September 1999, 46 cm Kernlänge, 9 cm Durchmesser, Mondsee-Corer

Probe	Teufe [cm]	Farbe	Beschaffenheit
8189	0–2	schwarz	stark wasserhaltiges Sed.; Seekreide (hellgrau) bei ca. 2 cm
8190	2–4	grau bis leicht beige	überwiegend Seekreide: gelartig mit unregelmäßigen Einlagerungen von schwarzen Ablagerungen (lagig); vermutl. Seekreideaufspülung (1995)
8191	4–6		2 mm Seekreide; darunter gewarvtes Material
8192	6–8		gewarvtes Material; im Top eine dünne Lage Seekreide (schräg)
8193	8–10		gewarvtes Material; allmählich festere Konsistenz; Sumpfgasblasen
8194	10–12		gewarvtes Material; Sumpfgasblasen
8195	12–14		Warven kaum erkennbar; Sumpfgasblasen
8196	14–16		gewarvtes Material; Pflanzenhäcksel; „festere“ Konsistenz; Sumpfgasblasen
8197	16–18	dunkler	wenig gewarvtes Material; grobe Pflanzenfasern fehlen; Sumpfgasblasen
8198	18–20		stärker gewarvtes Material; dünne Pflanzenfasern; Sumpfgasblasen
8199	20–22	schwarz	keine Warven, kaum Pflanzenteile, rel. homogen; Sumpfgasblasen
8200	22–24	schwarz	homogen; wenige, zusammenhängende größere Gasblasen
8201	24–26	schwarz (etwas heller)	wenige größere Gasblasen
8202	26–30	schwarz (etwas heller)	homogen, rel. fester; wenige größere Gasblasen
8203	30–35	schwarz (etwas dunkler)	Pflanzenreste; körnigere Struktur
8204	35–40	noch schwärzer	?Sandpartikel; Pflanzenfasern; festere, zusammenhängende Struktur; weniger Gasblasen
8205	40–45	ob. 4 cm schwarz, unt. 1 cm hellgrau	Sumpfgasblasen; Schluff, Glimmer
8206	45–46	grau	Sumpfgasblasen

## B.2 Arendsee: Meßdaten

Tabelle B.5: Korngrößenverteilung

Kern	Probe	Teufe [cm]	Ton [Gew.-%]	Schluff [Gew.-%]	Sand [Gew.-%]
ARS 3	7763	2–4	8	39	53
	7774	60–70	29	48	24
	7775	70–80	29	35	36
ARS 5	7746	4–6	25	66	9
	7749	10–12	30	59	11
	7750	12–14	15	71	13
	7751	14–16	28	69	3
	7759	35–40	11	49	40
	7760	45–50	12	53	35
ARS 5 II	7787	10–12,5	21	67	11
	7789	15–17,5	31	58	11
	7791	20–25	20	41	38
	7795	45–50	10	57	33
ARS 5 IV	8193	8–10	21	73	6
	8195	12–14	26	66	8
	8197	16–18	30	64	6
	8200	22–24	28	65	7

Tabelle B.6: ARS 3: Feuchte,  $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{carb}}$ ,  $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis  $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$  und pH

ARS 3	Teufe [cm]	Feuchte [%]	$C_{\text{tot}}$ [%]	$C_{\text{org}}$ [%]	$C_{\text{carb}}$ [%]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	$C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$	pH
7762	0–2	58,8	3,8	3,0	0,8	3801	8,0	6,8
7763	2–4	65,6	5,3	4,0	1,3	4777	8,3	6,9
7764	4–6	64,7	4,6	3,6	1,0	3677	9,7	7,0
7765	6–8	57,6	3,5	2,7	0,9	2419	11,0	6,9
7766	8–10	56,3	3,2	2,4	0,8	2534	9,6	6,8
7767	10–15	36,5	1,0	0,9	0,1	941	10,1	6,8
7768	15–20	27,7	0,5	0,5	0,1	518	8,7	6,9
7769	20–25	24,5	0,4	0,4	0,1	471	7,8	7,1
7770	25–30	66,9	6,3	5,4	0,9	3909	13,7	7,1
7771	30–40	30,8	1,0	0,8	0,2	1077	7,6	6,9
7772	40–50	69,0	7,9	6,0	1,9	6092	9,8	7,1
7773	50–60	74,7	10,6	8,9	1,7	7355	12,0	7,0
7774	60–70	85,8	22,0	19,0	3,0	11277	16,8	7,1
7775	70–80	83,1	16,5	15,9	0,7	11112	14,3	7,1
7776	80–90	67,3	6,9	5,4	1,6	4926	10,9	7,0
7777	90–100	76,7	12,5	11,7	0,8	6780	17,3	7,0
7778	100–110	81,2	17,4	13,9	3,5	8213	16,9	7,0
7779	110–120	80,1	16,8	14,7	2,1	8432	17,5	7,0
7780	120–130	83,9	18,6	18,6	—	9525	19,5	6,8
7781	130–140	82,0	19,6	15,5	4,1	12647	12,3	6,7
7782	140–150	80,3	16,3	15,0	1,3	13077	11,5	5,5
7783	150–160	70,5	10,8	9,4	1,4	9173	10,2	6,6

Tabelle B.7: ARS 5: Feuchte,  $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{carb}}$ ,  $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis  $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$  und pH

ARS 5	Teufe [cm]	Feuchte [%]	$C_{\text{tot}}$ [%]	$C_{\text{org}}$ [%]	$C_{\text{carb}}$ [%]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	$C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$	pH
7744	0–2	85,8	15,3	5,7	9,7	5674	10,0	6,9
7745	2–4	83,5	13,8	6,2	7,6	5988	10,3	7,0
7746	4–6	87,8	15,7	8,3	7,3	8304	10,0	7,0
7747	6–8	88,8	16,5	8,8	7,7	9663	9,1	6,9
7748	8–10	89,1	16,3	10,8	5,4	11602	9,3	6,9
7749	10–12	89,2	16,1	9,0	7,1	11677	7,7	7,0
7750	12–14	90,7	16,9	10,9	6,0	16717	6,5	6,9
7751	14–16	92,3	21,2	14,9	6,3	21835	6,8	7,0
7752	16–18	91,2	19,5	15,6	3,8	22197	7,0	6,9
7753	18–20	91,7	19,7	10,8	8,9	20527	5,3	7,0
7754	20–22	91,5	19,6	13,6	5,9	19619	7,0	7,0
7755	22–24	90,5	18,1	12,6	5,5	16946	7,4	6,9
7756	24–26	89,4	15,6	10,6	5,0	16545	6,4	6,9
7757	26–30	88,9	14,5	12,1	2,4	16614	7,3	6,9
7758	30–35	85,7	9,0	8,8	0,2	26537	3,3	6,9
7759	35–40	82,2	8,3	7,9	0,4	8185	9,6	7,0
7760	40–45	79,1	7,9	6,5	1,4	6373	10,2	6,9
7761	45–50	81,6	9,3	6,6	2,7	—	—	6,9

Tabelle B.8: ARS 5 II: Feuchte,  $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{carb}}$ ,  $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis  $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$  und pH

ARS 5 II	Teufe [cm]	Feuchte [%]	$C_{\text{tot}}$ [%]	$C_{\text{org}}$ [%]	$C_{\text{carb}}$ [%]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	$C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$	pH
7784	0–2,5	61,6	15,9	7,4	8,4	2594	28,6	6,7
7785	2,5–5	87,7	17,0	8,9	8,1	9592	9,3	6,7
7786	5–10	90,0	18,3	11,3	7,0	13807	8,2	6,7
7787	10–12,5	91,3	16,9	12,9	4,0	16951	7,6	6,8
7788	12,5–15	91,3	19,6	12,6	7,0	17819	7,1	6,7
7789	15–17,5	91,2	20,6	15,3	5,3	20422	7,5	7,0
7790	17,5–20	89,2	14,6	11,8	2,9	15454	7,6	6,7
7791	20–25	87,0	10,3	8,8	1,5	21116	4,2	6,7
7792	25–30	84,1	8,4	7,8	0,6	9440	8,3	6,9
7793	30–35	82,7	8,4	6,9	1,5	8459	8,2	7,0
7794	35–40	80,6	8,1	6,3	1,9	6334	9,9	6,9
7795	45–50	71,4	5,1	4,5	0,6	4966	9,1	6,9
7796	55–60	69,0	6,2	4,0	2,2	3449	11,6	7,1
7797	65–70	64,0	4,9	4,3	0,6	4194	10,3	7,0
7798	75–80	87,4	19,7	17,0	2,6	10211	16,7	6,8
7799	85–90	79,8	12,5	10,4	2,1	4834	21,4	6,6
7800	95–100	76,4	9,8	9,2	0,6	4793	19,2	6,3
7801	100–105	71,4	9,4	8,6	0,8	4931	17,4	6,6

Tabelle B.9: ARS 5 IV: Feuchte,  $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{carb}}$ ,  $S_{\text{tot}}$ , Verhältnis  $C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$  und pH

ARS 5 IV	Teufe [cm]	Feuchte [%]	$C_{\text{tot}}$ [%]	$C_{\text{org}}$ [%]	$C_{\text{carb}}$ [%]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	$C_{\text{org}}/S_{\text{tot}}$	pH
8189	0–2	84,2	14,4	5,6	8,8	5891	9,5	6,8
8190	2–4	78,3	13,3	4,6	8,7	5260	8,7	6,7
8191	4–6	83,8	15,0	7,5	7,5	6897	10,9	6,7
8192	6–8	86,9	14,9	8,9	6,0	8418	10,6	6,7
8193	8–10	87,4	16,0	9,8	6,2	10311	9,5	6,9
8194	10–12	87,6	17,2	10,6	6,6	11440	9,3	6,8
8195	12–14	89,6	15,1	10,6	4,5	12728	8,3	6,9
8196	14–16	90,5	17,0	13,0	4,0	17050	7,6	6,8
8197	16–18	91,3	18,5	16,1	2,4	20626	7,8	6,8
8198	18–20	90,0	17,3	11,5	5,9	15675	7,3	6,8
8199	20–22	91,0	20,5	13,6	6,9	18497	7,3	6,9
8200	22–24	91,0	19,4	15,8	3,6	18236	8,7	6,8
8201	24–26	90,2	16,3	13,6	2,7	15579	8,8	6,9
8202	26–30	89,3	13,8	13,2	0,6	20644	6,4	6,9
8203	30–35	84,8	9,6	8,4	1,1	15940	5,3	6,8
8204	35–40	82,4	8,8	8,5	0,3	8305	10,3	6,8
8205	40–45	68,2	4,5	3,9	0,7	5273	7,3	6,8
8206	45–46	53,8	2,6	2,2	0,3	4678	4,8	6,7



Tabelle B.10: Arendsee: ARS 3: absolute Gesamtgehalte [ppm]

Probe	Teufe [cm]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7762	0–2	3719	16591	6795	453	615	108	—	27	1003	—	2	5	5	7	34	25	27
7763	2–4	4689	33630	8860	392	917	156	—	27	1347	0,3	4	6	8	11	82	43	29
7764	4–6	4009	20211	8413	661	959	160	103	32	368	—	3	12	7	9	55	31	24
7765	6–8	2991	17129	6892	533	626	118	88	27	271	—	3	5	4	15	39	23	22
7766	8–10	4351	21328	8123	785	1054	127	81	28	289	0,1	4	6	6	31	43	30	28
7767	10–15	3664	4833	5310	762	853	72	88	35	195	0,03	3	6	4	21	21	9	19
7768	15–20	1736	2933	2787	365	374	38	66	20	122	0,1	1	3	2	5	10	6	9
7769	20–25	1851	1970	2526	389	329	27	69	27	88	0,04	1	3	2	11	13	6	8
7770	25–30	2424	11526	8198	595	564	137	196	32	345	0,1	2	4	3	13	28	17	19
7771	30–40	2090	4282	3625	484	434	50	95	32	160	0,04	2	3	2	9	13	8	14
7772	40–50	5561	42608	9582	1098	1525	147	227	36	644	0,1	3	7	10	12	57	55	50
7773	50–60	5820	19841	10291	767	1154	130	66	40	592	0,2	4	7	6	12	73	34	51
7774	60–70	4054	14736	14078	508	911	217	253	37	851	0,3	3	7	4	12	62	31	36
7775	70–80	3323	27829	14564	492	849	213	200	35	751	—	3	5	4	13	55	34	35
7776	80–90	3456	46993	8979	457	932	155	88	28	360	0,1	2	5	2	12	22	53	18
7777	90–100	4160	21300	15418	571	1052	216	136	34	536	0,1	3	6	4	35	30	34	30
7778	100–110	5736	15344	17962	997	1442	227	174	35	616	—	4	9	15	16	46	28	42
7779	110–120	4867	10403	20378	811	1229	224	143	28	562	—	5	10	5	14	36	20	35
7780	120–130	4233	10844	19511	655	1006	219	177	35	672	0,5	4	9	6	18	—	25	39
7781	130–140	3878	10104	17590	605	856	156	187	38	569	0,6	5	8	5	22	20	24	39
7782	140–150	3471	8966	16597	571	802	129	175	33	475	0,2	4	4	3	12	—	20	32
7783	150–160	2543	13088	11194	351	575	104	109	24	499	0,1	3	4	3	9	—	20	22
7803	160–170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	1	—	2	23	—	109	34

Tabelle B.11: Arendsee: ARS 5: absolute Gesamtgehalte [ppm]

Probe	Teufe [cm]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7744	0–2	1130	269761	2481	162	1861	334	268	10	659	0,3	—	—	1	18	—	323	48
7745	2–4	1074	264191	3170	146	2153	361	186	10	545	—	0,4	—	3	11	21	312	40
7746	4–6	2077	242027	4841	337	1739	392	310	23	957	—	—	—	3	53	69	295	84
7747	6–8	2671	209201	6586	510	1661	439	395	33	1043	0,8	2	2	12	71	91	272	184
7748	8–10	3103	206162	7413	515	1667	514	401	38	1225	1	3	3	18	20	99	287	173
7749	10–12	3508	185190	7369	536	1620	496	397	49	1182	—	2	7	13	—	133	239	202
7750	12–14	4566	198405	11677	764	1688	664	—	54	1469	3,1	1	4	30	79	212	272	407
7751	14–16	5021	113921	14795	—	1157	604	253	72	1468	5	6	6	44	102	342	179	581
7752	16–18	4849	140457	17335	828	1461	674	656	71	1303	5	8	5	36	286	201	191	477
7753	18–20	5852	92832	16315	950	1485	583	624	73	1336	6	7	10	38	96	267	144	464
7754	20–22	5865	77723	13879	—	1170	494	—	58	1323	5	7	6	46	72	272	126	429
7755	22–24	6076	73811	12501	170	1129	417	104	57	1177	3	7	6	29	164	245	119	360
7756	24–26	7035	89766	14018	799	1456	410	642	65	1125	3	7	10	29	184	201	123	266
7757	26–30	8362	27642	16896	1088	1344	336	303	68	987	3	8	10	31	24	215	46	192
7758	30–35	8503	8344	25393	988	1215	244	243	68	805	0,6	8	10	22	107	162	23	93
7759	35–40	9242	6762	14367	1322	1520	177	262	65	688	—	5	13	18	30	135	21	77
7760	40–45	9376	18568	14297	1340	1704	173	133	64	656	0,5	6	11	13	48	92	33	54
7761	45–50	13088	18048	19159	2097	2443	227	187	78	—	0,6	9	17	18	30	103	39	87

Tabelle B.12: Arendsee: ARS 5 II: absolute Gesamtgehalte [ppm]

Probe	Teufe [cm]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7784	0–2,5	598	91518	1807	62	761	146	132	8	291	0,1	1	—	2	23	—	109	34
7785	2,5–5	2384	247347	6607	321	1698	489	390	32	1014	—	—	—	—	72	—	260	159
7786	5–10	3502	167114	10261	559	1504	539	410	56	1202	3	4	3	31	15	79	229	272
7787	10–12,5	4228	173436	13108	652	1549	575	486	62	1254	3	4	4	27	79	93	209	372
7788	12,5–15	4561	119722	13757	826	1520	546	534	64	1215	4	6	3	27	65	116	167	359
7789	15–17,5	5528	70177	19003	1028	1455	486	601	71	1197	3	6	5	28	140	155	113	356
7790	17,5–20	6260	55277	14722	1115	1417	381	485	70	1042	—	—	—	31	79	—	80	299
7791	20–25	7395	17818	23763	1327	1286	257	373	76	802	1	7	8	22	31	47	37	121
7792	25–30	7543	12481	15378	1322	1291	191	297	60	733	0,2	—	—	4	90	25	30	76
7793	30–35	8317	11020	15924	1514	1405	174	272	70	646	—	5	10	14	25	10	28	58
7794	35–40	7279	20139	14098	1341	1506	165	—	51	601	0,3	6	9	12	88	32	35	60
7795	45–50	6768	11763	12168	1094	1453	181	—	51	537	0,1	6	12	10	17	26	28	49
7796	55–60	3957	16555	8304	483	792	104	—	44	412	0,04	3	6	7	16	—	28	42
7797	65–70	3908	6387	8911	411	670	103	—	43	344	—	4	5	4	11	9	16	28
7798	75–80	3719	10398	27809	241	817	629	457	53	2116	—	6	10	8	24	149	27	77
7799	85–90	2205	6153	11663	532	614	207	281	38	604	0,2	2	4	3	17	—	18	47
7800	95–100	2997	5893	13562	633	556	213	23	35	504	0,03	2	5	3	31	—	18	52
7801	100–105	2828	7332	11702	337	632	206	192	33	523	—	2	5	4	34	17	19	37

Tabelle B.13: Arendsee: ARS 5 IV: absolute Gesamtgehalte [ppm]

Probe	Teufe [cm]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	0–2	3593	303438	3316	1656	2322	340	599	244	251	—	—	4	1	1	—	434	30
8190	2–4	2615	308465	2836	1214	2454	333	498	169	464	—	—	3	—	1	7	425	19
8191	4–6	4315	260116	4410	1863	2108	377	643	269	1443	0,3	—	4	3	3	9	386	50
8192	6–8	7691	258400	6472	3474	2180	434	1170	502	1396	1	—	9	8	6	32	355	94
8193	8–10	8192	245360	7560	3356	2117	479	1069	534	1873	1	0,5	11	13	9	63	334	134
8194	10–12	8565	228133	8447	3352	2006	620	1143	561	2208	1	—	12	20	12	80	332	212
8195	12–14	11535	192669	8839	4819	1902	427	1559	759	1370	2	—	14	23	14	134	286	293
8196	14–16	10616	276226	12504	3702	1967	610	1292	708	1132	4	—	16	31	15	182	270	419
8197	16–18	13167	129806	15673	4354	1979	504	1401	873	779	5	3	19	39	20	204	226	583
8198	18–20	11416	208185	11847	4172	2084	459	1354	772	802	3	4	14	25	15	132	268	340
8199	20–22	14789	139155	14930	5418	2163	539	1703	966	643	5	1	17	29	16	156	220	415
8200	22–24	18997	96873	16519	7360	2248	389	2216	1211	386	4	4	19	29	17	186	170	394
8201	24–26	21440	91093	16107	8524	2320	343	2435	1363	376	3	2	22	29	16	193	162	313
8202	26–30	27896	23842	20946	11100	2302	239	3166	1744	338	2	10	26	29	18	181	82	200
8203	30–35	30487	10328	18769	12612	2265	223	3422	1982	865	—	5	26	22	16	97	64	69
8204	35–40	33268	16192	16585	14132	2668	224	3744	2236	602	1	4	27	13	16	97	72	58
8205	40–45	52017	12435	20788	19934	4020	245	5126	3236	761	—	9	45	13	22	75	89	66
8206	45–46	52901	10816	19666	21829	3634	258	6283	3277	531	—	7	44	9	20	72	95	56

Tabelle B.14: Arendsee: Schwefelspeziation: absolute Gehalte [ppm]

Kern	Probe	Teufe [cm]	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>
ARS3	7762	0–2	85	31	2980	152	1480	421	5149
	7763	2–4	134	4	4366	158	1496	481	6639
	7774	60–70	176	59	3944	364	4020	1396	9958
	7775	70–80	183	—	3621	305	4364	1344	9818
	7782	140–150	233	—	2297	353	8131	1605	12620
ARS5II	7786	5–10	779	175	1750	746	9180	2081	14712
	7789	15–17,5	509	167	3802	522	13196	2256	20450
	7791	20–25	337	65	1928	373	13689	668	17059
	7798	75–80	467	43	1824	360	3789	1187	7671
ARS5IV	8189	0–2	256	97	1002	194	1558	481	3588
	8191	4–6	298	73	1087	211	2049	702	4420
	8193	8–10	458	198	1651	273	3406	1192	7178
	8195	12–14	374	253	1761	451	6812	933	10584
	8197	16–18	414	282	1836	961	13082	1712	18287
	8199	20–22	271	354	2049	744	11387	1465	16269
	8201	24–26	268	278	1746	604	9988	1311	14194
	8203	30–35	319	205	1208	572	10161	785	13250
	8205	40–45	204	121	343	126	10647	498	11939
ARS 5IV	8189sep	0–2		585	958				
	8191sep	4–6		978	962				
	8193sep	8–10		1572	1571				
	8195sep	12–14		1416	1479				
	8197sep	16–18		1369	1717				
	8199sep	20–22		1096	1946				
	8201sep	24–26		793	1893				
	8203sep	30–35		2143	926				
	8205sep	40–45		634	576				

Tabelle B.15: Arendsee: Schwefelspeziation: relative Gehalte [Anteil an S<sub>sum</sub>]

Kern	Probe	Teufe [cm]	S <sup>0</sup> [%]	AVS [%]	ASS [%]	PolyS [%]	DiS [%]	S <sub>org</sub> [%]
ARS 3	7762	0–2	1,6	0,6	57,9	3,0	28,7	8,2
	7763	2–4	2,0	0,1	65,8	2,4	22,5	7,2
	7774	60–70	1,8	0,6	39,6	3,7	40,4	14,0
	7775	70–80	1,9	0,0	36,9	3,1	44,5	13,7
	7782	140–150	1,8	0,0	18,2	2,8	64,4	12,7
ARS 5 II	7786	5–10	5,3	1,2	11,9	5,1	62,4	14,1
	7789	15–17,5	2,5	0,8	18,6	2,5	64,4	11,0
	7791	20–25	2,0	0,4	11,3	2,2	80,2	3,9
	7798	75–80	6,1	0,6	23,8	4,7	49,4	15,5
ARS 5 IV	8189	0–2	7,1	2,7	27,9	5,4	43,4	13,4
	8191	4–6	6,7	1,7	24,6	4,8	46,4	15,9
	8193	8–10	6,4	2,8	23,0	3,8	47,4	16,6
	8195	12–14	3,5	2,4	16,6	4,3	64,4	8,8
	8197	16–18	2,3	1,5	10,0	5,3	71,5	9,4
	8199	20–22	1,7	2,2	12,6	4,6	70,0	9,0
	8201	24–26	1,9	2,0	12,3	4,3	70,4	9,2
	8203	30–35	2,4	1,5	9,1	4,3	76,7	5,9
	8205	40–45	1,7	1,0	2,9	1,1	89,2	4,2

Tabelle B.16: Arendsee: ARS 5 IV: SEM-Fraktion der sequentiellen Schwefelextraktion: absolute Gehalte [ppm]

seq	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	3034	2816	441	0,2	—	3	4	—	297	87
8191	3613	3184	383	0,3	1	3	4	17	299	63
8193	—	—	324	1	—	8	7	43	256	147
8195	—	—	308	2	1	17	12	122	184	328
8197	625	970	270	4	1	30	13	195	139	467
8199	984	1971	361	4	1	18	13	148	141	379
8201	1245	2243	337	3	1	16	12	172	97	280
8203	2343	2171	340	0,2	2	13	16	81	19	74
8205	3058	2690	324	0,2	4	9	27	47	23	62

Tabelle B.17: Arendsee: ARS 5 IV: SEM-Fraktion der separaten Schwefelextraktion: absolute Gehalte [ppm]

sep	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	696	1535	328	—	4	14	—	14	356	58
8191	820	1962	366	—	5	15	—	14	351	52
8193	1757	3024	446	1	6	19	—	46	325	132
8195	2620	2966	482	2	8	24	—	124	265	256
8197	3265	2747	472	4	12	36	—	190	197	471
8199	3227	3078	481	4	9	28	—	151	189	349
8201	4096	3373	371	3	9	27	—	164	132	274
8203	4780	7323	191	—	5	16	—	65	28	74
8205	7910	10736	171	—	5	14	—	29	34	62

Tabelle B.18: Verhältnis von AVS zu SEM in den Sedimenten des Arendsee

Kern	Probe	Teufe [cm]	$AVS_{seq}/SEM_{seq}$	$AVS_{sep}/SEM_{sep}$
ARS 5 IV	8189	0–2	2,09	15,58
	8191	4–6	1,96	27,68
	8193	8–10	2,28	19,27
	8195	12–14	1,30	9,02
	8197	16–18	1,00	4,90
	8199	20–22	1,56	5,22
	8201	24–26	1,55	4,56
	8203	30–35	3,20	39,49
	8205	40–45	2,13	15,04

Tabelle B.19: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Aluminium

Al	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	677	19	16888	17584
	7774	60–70	5	10	—	1273	192	17522	19001
	7775	70–80	1	4	—	840	179	12896	13921
ARS 5	7750	12–14	1	—	23	1745	8	5827	7604
	7751	14–16	0,1	—	5	1880	1	8324	10209
	7759	35–40	22	—	—	1317	27	24027	25394
	7760	40–45	—	—	—	1152	19	24935	26106
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	1641	—	5414	7056
	7789	15–17,5	—	—	—	1708	39	11591	13338
	7791	20–25	—	12	—	1716	—	17394	19122
	7793	30–35	1	8	—	1562	—	19487	21057
	7795	45–50	—	—	14	701	36	30552	31303
ARS 5 IV	8193	8–10	—	—	—	1581	16	4061	5658
	8195	12–14	—	—	—	2603	3	5404	8010
	8197	16–18	—	—	—	3144	2	5642	8788
	8199	20–22	—	—	—	2687	—	5542	8229

Tabelle B.20: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Calcium

Ca	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	41345	58423	2716	—	310	786	103580
	7774	60–70	6846	3601	2033	4	143	1921	14547
	7775	70–80	9591	5322	2390	4	88	1681	19077
ARS 5	7750	12–14	6773	58947	61346	48	1194	3695	132003
	7751	14–16	6818	57337	53367	—	663	7431	125616
	7759	35–40	20149	5298	382	35	191	1074	27129
	7760	40–45	30134	35333	1474	9	368	1058	68375
ARS 5II	7787	10–12,5	6016	59251	61061	—	412	1496	128236
	7789	15–17,5	6614	48992	15978	—	198	2367	74149
	7791	20–25	6497	6428	1628	—	306	1006	15866
	7793	30–35	6530	2516	772	27	222	913	10980
	7795	45–50	30217	16975	685	—	208	1320	49405
ARS 5 IV	8193	8–10	6142	97293	5841	61	1815	3339	114492
	8195	12–14	6174	94799	4348	26	1685	2062	109095
	8197	16–18	5907	85270	2940	12	1834	1996	97960
	8199	20–22	5704	77380	3250	18	1906	1513	89771



Tabelle B.21: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Cadmium

Cd	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	0,04	0,02	—	0,1	—	0,6	0,7
	7774	60–70	—	—	—	—	0,3	0,2	0,5
	7775	70–80	—	—	—	—	—	0,1	0,1
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	—	1	1	2
	7751	14–16	—	—	—	—	0	4	4
	7759	35–40	—	0,06	—	—	—	1	1
	7760	40–45	0,03	0,02	—	—	—	1	1
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	0,4	—	0,4	1	1
	7789	15–17,5	—	—	—	0,8	1	1	3
	7791	20–25	—	0,01	0,3	—	0,3	0,2	1
	7793	30–35	—	—	0,02	—	0,3	0,02	0,3
	7795	45–50	—	—	—	—	—	1	1
ARS 5 IV	8193	8–10	—	—	—	—	0,4	1	2
	8195	12–14	—	—	—	—	0,4	2	2
	8197	16–18	—	—	—	—	0,5	3	3
	8199	20–22	—	—	—	—	0,1	3	3

Tabelle B.22: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Cobalt

Co	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	0,01	—	4	1	3	8
	7774	60–70	—	—	—	11	2	3	16
	7775	70–80	—	—	—	10	—	3	13
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	10	1	2	13
	7751	14–16	—	—	—	9	3	3	14
	7759	35–40	—	0,2	—	4	4	5	13
	7760	40–45	—	0,1	—	4	2	5	11
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	11	1	2	14
	7789	15–17,5	—	—	—	10	2	3	15
	7791	20–25	—	—	—	12	2	4	19
	7793	30–35	—	—	—	7	—	4	11
	7795	45–50	—	0,2	—	4	2	5	11
ARS 5 IV	8193	8–10	0,2	1	0,4	15	3	3	23
	8195	12–14	0,2	1	0,4	16	5	6	28
	8197	16–18	0,2	1	0,3	14	6	10	31
	8199	20–22	0,04	1	0,4	12	5	8	26

Tabelle B.23: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Chrom

Cr	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	3	2	12	17
	7774	60–70	—	—	—	10	7	13	30
	7775	70–80	—	—	—	9	—	10	19
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	12	1	7	20
	7751	14–16	—	—	—	39	10	16	64
	7759	35–40	—	0,1	—	2	4	18	24
	7760	40–45	—	0,2	—	7	3	19	29
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	28	4	7	39
	7789	15–17,5	—	—	—	11	—	11	22
	7791	20–25	—	—	—	12	—	14	27
	7793	30–35	—	—	—	7	—	16	23
	7795	45–50	—	0,01	—	4	3	22	29
ARS 5 IV	8193	8–10	0,2	1	0,2	19	3	9	32
	8195	12–14	—	1	0,3	19	3	11	35
	8197	16–18	—	1	0,04	14	6	13	34
	8199	20–22	—	1	0,2	15	3	14	34

Tabelle B.24: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Kupfer

Cu	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	18	1	2	21
	7774	60–70	—	—	—	10	0,2	2	12
	7775	70–80	—	—	—	13	—	2	15
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	13	8	4	25
	7751	14–16	—	—	—	16	15	11	42
	7759	35–40	—	—	—	12	7	8	26
	7760	40–45	—	—	—	14	4	7	25
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	18	8	5	30
	7789	15–17,5	—	—	—	19	12	4	36
	7791	20–25	—	—	—	15	6	7	28
	7793	30–35	—	—	—	14	1	7	22
	7795	45–50	—	—	—	15	2	7	24
ARS 5 IV	8193	8–10	0,3	0,4	—	21	8	8	38
	8195	12–14	0,2	1	—	18	12	15	45
	8197	16–18	0,3	1	—	17	15	25	59
	8199	20–22	0,1	3	—	18	11	20	52

Tabelle B.25: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Eisen

Fe	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	64	961	1377	42	5329	7773
	7774	60–70	4	8	451	3010	1186	7671	12330
	7775	70–80	1	6	490	2447	1103	6453	10501
ARS 5	7750	12–14	1	4	167	1168	24	5371	6735
	7751	14–16	1	2	270	1221	380	12217	14091
	7759	35–40	79	4659	838	988	23	9955	16542
	7760	40–45	29	3334	831	1257	30	10286	15767
ARS 5II	7787	10–12,5	5	—	184	928	249	6366	7732
	7789	15–17,5	0,2	1	287	801	2749	10577	14415
	7791	20–25	1	168	751	1160	524	18462	21066
	7793	30–35	4	484	929	1659	—	10996	14073
	7795	45–50	11	1987	680	1031	63	11057	14829
ARS 5 IV	8193	8–10	8	530	34	1447	17	2528	4563
	8195	12–14	3	186	48	1425	7	4051	5720
	8197	16–18	7	97	38	1210	8	7198	8558
	8199	20–22	—	75	43	1305	4	6035	7462

Tabelle B.26: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Mangan

Mn	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	9	274	66	13	4	44	410
	7774	60–70	4	51	76	49	11	49	240
	7775	70–80	5	53	66	39	9	47	219
ARS 5	7750	12–14	4	140	138	43	39	39	403
	7751	14–16	7	136	109	38	84	75	449
	7759	35–40	265	180	12	7	5	66	536
	7760	40–45	251	222	14	8	4	66	564
ARS 5II	7787	10–12,5	6	131	96	37	56	29	356
	7789	15–17,5	7	121	64	32	57	54	336
	7791	20–25	19	61	24	17	12	61	194
	7793	30–35	47	43	16	12	3	65	187
	7795	45–50	257	333	18	10	6	77	701
ARS 5 IV	8193	8–10	16	165	9	33	18	21	262
	8195	12–14	26	192	9	43	35	38	342
	8197	16–18	49	180	9	45	65	55	402
	8199	20–22	20	177	9	49	34	46	336

Tabelle B.27: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Nickel

Ni	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	0,3	0,3	—	4	3	6	13
	7774	60–70	—	—	—	7	6	7	20
	7775	70–80	—	—	—	13	4	5	21
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	12	6	4	22
	7751	14–16	—	—	—	13	10	6	29
	7759	35–40	0,01	0,4	—	1	7	9	17
	7760	40–45	—	0,4	—	4	6	9	20
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	13	6	4	23
	7789	15–17,5	—	—	—	14	7	6	27
	7791	20–25	—	—	—	11	5	8	24
	7793	30–35	—	—	—	8	3	8	19
	7795	45–50	—	0,4	—	—	5	10	15
ARS 5 IV	8193	8–10	—	1,3	0,1	15	—	4	21
	8195	12–14	—	1,2	0,3	18	—	4	23
	8197	16–18	—	1,2	0,2	14	—	6	21
	8199	20–22	—	1,0	—	10	—	5	16

Tabelle B.28: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Blei

Pb	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	5	—	34	4	20	63
	7774	60–70	2	3	—	32	19	26	82
	7775	70–80	3	1	—	—	6	35	45
ARS 5	7750	12–14	0,4	10	—	65	10	136	222
	7751	14–16	5	—	9	21	24	136	195
	7759	35–40	1	11	—	33	1	46	92
	7760	40–45	—	15	—	73	—	38	125
ARS 5II	7787	10–12,5	3	11	—	55	—	41	110
	7789	15–17,5	4	15	4	27	6	76	132
	7791	20–25	3	18	—	62	26	51	159
	7793	30–35	2	9	3	71	4	35	124
	7795	45–50	—	10	—	—	—	35	45
ARS 5 IV	8193	8–10	—	5	—	62	1	31	99
	8195	12–14	1	20	—	112	0	66	198
	8197	16–18	1	24	1	60	1	101	188
	8199	20–22	0,1	22	1	38	—	73	133

Tabelle B.29: Arendsee: Bindungsformanalyse: absolute Gehalte [ppm]: Zink

Zn	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	9	8	5	6	11	22	62
	7774	60–70	1	4	8	15	135	60	223
	7775	70–80	1	4	8	10	13	16	52
ARS 5	7750	12–14	2	7	14	184	16	61	284
	7751	14–16	3	—	28	249	43	61	383
	7759	35–40	3	4	3	19	14	35	77
	7760	40–45	0,2	3	3	13	4	29	53
ARS 5II	7787	10–12,5	4	11	28	249	41	27	361
	7789	15–17,5	2	8	51	204	54	31	350
	7791	20–25	1	13	30	28	7	30	108
	7793	30–35	0,05	5	13	13	2	27	60
	7795	45–50	0,04	4	7	11	7	23	53
ARS 5 IV	8193	8–10	3	4	—	81	6	28	122
	8195	12–14	2	8	3	185	11	57	266
	8197	16–18	4	11	6	227	25	111	383
	8199	20–22	1	7	4	119	13	87	230

### B.3 Arendsee: Korrigierte Meßdaten

Tabelle B.30: Arendsee: ARS 3: korrigierte absolute Gesamtgehalte [ppm]

ARS 3	Teufe [cm]	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	S <sub>tot</sub>	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7762	0–2	4103	7496	499	678	120	—	29	4193	1106	—	2	6	6	8	37	27	29
7763	2–4	5533	10456	463	1082	184	—	32	5637	1590	0,3	4	7	9	13	96	51	35
7764	4–6	4515	9474	744	1080	180	116	36	4140	415	—	3	13	8	10	62	35	27
7765	6–8	3282	7562	584	687	130	96	30	2654	297	—	3	6	5	16	42	26	24
7766	8–10	4809	8978	868	1165	141	90	31	2801	319	0,1	4	7	7	34	48	33	31
7767	10–15	3771	5465	785	878	74	90	36	969	201	0,03	3	6	4	22	22	10	20
7768	15–20	1763	2829	371	380	38	67	20	526	124	0,08	1	3	2	5	10	6	9
7769	20–25	1872	2555	393	332	28	70	27	476	89	0,04	1	3	2	12	13	6	8
7770	25–30	2758	9328	677	641	156	223	37	4448	392	0,1	2	4	3	15	32	19	22
7771	30–40	2143	3717	496	445	52	97	33	1105	164	0,04	2	3	2	9	13	8	14
7772	40–50	7036	12122	1390	1929	186	287	45	7707	814	0,1	4	9	12	15	72	69	63
7773	50–60	7296	12901	961	1447	162	83	50	9220	742	0,3	4	9	8	15	92	42	64
7774	60–70	6376	22141	799	1433	341	397	59	17737	1339	0,4	5	11	7	18	97	48	56
7775	70–80	5057	22160	748	1292	325	305	54	16907	1143	—	4	8	6	20	83	52	54
7776	80–90	4376	11368	579	1180	196	111	36	6237	456	0,2	2	7	3	15	27	67	23
7777	90–100	5587	20706	766	1412	290	183	46	9105	720	0,2	5	8	6	47	40	46	40
7778	100–110	7942	24869	1381	1996	315	241	48	11371	852	—	6	13	21	21	63	39	58
7779	110–120	6760	28304	1127	1707	311	199	39	11711	781	—	7	14	6	19	50	28	48
7780	120–130	6485	29892	1003	1541	336	271	53	14592	1030	0,8	7	15	9	28	—	38	60
7781	130–140	5485	24879	855	1210	221	265	54	17888	804	0,9	7	11	7	31	28	33	55
7782	140–150	4829	23092	794	1116	179	243	46	18194	661	0,3	5	5	4	17	—	29	44
7783	150–160	3033	13352	418	686	124	131	28	10941	595	0,1	4	5	4	11	—	23	26

Tabelle B.31: Arendsee: ARS 5: korrigierte absolute Gesamtgehalte [ppm]

ARS 5	Teufe [cm]	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	S <sub>tot</sub>	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7744	0–2	4939	10841	709	8131	1458	1169	44	24793	2878	1	—	—	4	78	—	1411	211
7745	2–4	4586	13540	623	9197	1540	795	44	25577	2326	—	2	—	13	47	88	1332	169
7746	4–6	8245	19215	1339	6904	1555	1230	91	32963	3800	—	—	—	13	211	273	1169	334
7747	6–8	8189	20188	1564	5090	1345	1209	101	29618	3196	2	7	7	38	217	278	834	563
7748	8–10	10405	24859	1729	5588	1722	1346	128	38904	4107	4	9	9	59	67	331	963	579
7749	10–12	9193	19312	1406	4246	1299	1041	128	30601	3097	—	4	17	35	—	347	626	531
7750	12–14	14412	36852	2411	5327	2094	—	171	52757	4635	10	3	13	95	250	670	860	1284
7751	14–16	10948	32258	—	2523	1318	551	156	47607	3200	12	13	13	97	221	747	390	1267
7752	16–18	12779	45680	2181	3849	1776	1729	187	58493	3433	12	22	12	95	755	530	503	1258
7753	18–20	10065	28063	1634	2555	1002	1073	125	35309	2299	11	11	17	65	166	460	248	797
7754	20–22	10278	24320	—	2050	865	—	102	34378	2318	10	13	10	80	125	477	221	752
7755	22–24	10153	20889	283	1886	696	173	94	28316	1966	5	11	10	48	274	409	199	602
7756	24–26	11869	23648	1348	2456	692	1083	109	27912	1898	5	11	17	49	310	339	208	448
7757	26–30	11578	23395	1506	1860	465	419	94	23005	1367	4	11	14	43	34	298	64	266
7758	30–35	10267	30660	1193	1468	294	294	82	32042	972	1	10	13	27	129	196	28	112
7759	35–40	10903	16949	1560	1793	209	309	77	9656	811	—	6	15	21	35	159	25	91
7760	40–45	11140	16986	1591	2024	206	158	76	7572	779	1	7	13	16	57	109	39	64
7761	45–50	15557	22773	2492	2904	269	223	92	—	—	1	10	21	21	35	122	46	104

Tabelle B.32: Arendsee: ARS 5 II: korrigierte absolute Gesamtgehalte [ppm]

ARS 5 II	Teufe [cm]	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	S <sub>tot</sub>	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
7784	0–2,5	9292	28081	961	11821	2274	2053	118	40325	4531	1,4	20	—	35	359	—	1700	532
7785	2,5–5	10410	28846	1404	7415	2133	1701	140	41880	4429	—	—	—	—	314	—	1134	694
7786	5–10	9019	26429	1440	3874	1389	1057	143	35564	3097	7	9	9	79	38	204	591	700
7787	10–12,5	12244	37961	1889	4487	1666	1409	180	49092	3632	7	11	11	78	229	269	605	1077
7788	12,5–15	9428	28437	1707	3141	1129	1103	131	36834	2512	9	13	5	56	135	240	344	743
7789	15–17,5	9855	33877	1832	2595	866	1072	127	36406	2134	6	11	8	50	250	276	201	635
7790	17,5–20	9495	22329	1692	2150	578	736	107	23439	1580	—	—	—	48	120	—	121	454
7791	20–25	9205	29580	1652	1600	320	465	95	26284	999	2	9	9	27	39	58	46	150
7792	25–30	9043	18435	1585	1548	229	356	71	11317	878	0,2	—	—	5	108	30	36	91
7793	30–35	9753	18672	1775	1648	204	318	82	9918	758	—	6	11	17	29	12	33	68
7794	35–40	8649	16750	1593	1789	196	—	61	7525	714	0,4	7	11	14	104	38	41	71
7795	45–50	7583	13633	1225	1628	203	—	57	5564	602	0,1	7	13	11	19	29	32	55
7796	55–60	4449	9336	543	891	117	—	50	3878	463	0,04	4	7	8	17	—	32	48
7797	65–70	4298	9799	452	737	113	—	47	4612	378	—	4	5	4	12	10	17	30
7798	75–80	5466	40879	354	1202	924	672	78	15009	3110	—	8	15	11	35	219	40	114
7799	85–90	2735	14470	660	761	257	349	48	5998	749	0,2	3	5	4	21	—	23	59
7800	95–100	3628	16414	766	673	258	28	42	5801	611	0,04	2	6	4	37	—	22	63
7801	100–105	3392	14039	404	758	247	231	40	5916	627	—	3	6	5	41	20	23	45



Tabelle B.33: Arendsee: ARS 5 IV: korrigierte absolute Gesamtgehalte [ppm]

ARS 5 IV	Teufe [cm]	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti	S <sub>tot</sub>	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	0–2	19183	17704	8841	12395	1814	3197	1303	31450	1342	—	—	24	6	8	—	2319	161
8190	2–4	15006	16271	6964	14080	1909	2858	971	30182	2665	—	—	17	—	6	41	2438	112
8191	4–6	16478	16842	7115	8049	1440	2455	1029	26341	5512	1	—	17	11	12	34	1475	192
8192	6–8	23381	19675	10561	6627	1319	3557	1526	25590	4243	2	—	26	25	17	96	1080	286
8193	8–10	25819	23826	10577	6673	1510	3370	1683	32498	5903	3	1	36	40	30	200	1053	422
8194	10–12	29517	29111	11553	6913	2137	3940	1932	39426	7611	5	—	40	69	42	276	1143	729
8195	12–14	55488	42519	23183	9151	2055	7500	3649	61227	6589	10	—	69	112	66	647	1374	1411
8196	14–16	28091	33087	9795	5206	1614	3418	1874	45114	2995	9	—	43	83	39	482	714	1109
8197	16–18	34789	41412	11503	5228	1331	3702	2308	54498	2058	12	9	51	103	52	539	597	1540
8198	18–20	20692	21472	7562	3777	832	2454	1400	28411	1453	5	8	25	45	28	239	486	616
8199	20–22	30587	30879	11207	4475	1116	3522	1998	38257	1330	10	1	35	59	34	323	456	857
8200	22–24	35168	30581	13626	4161	721	4102	2241	33758	714	7	8	34	54	31	344	315	729
8201	24–26	35572	26723	14142	3849	570	4040	2262	25848	624	5	4	36	49	27	321	270	519
8202	26–30	38619	28997	15367	3187	331	4383	2415	28579	468	3	14	36	40	25	251	114	277
8203	30–35	36437	22432	15073	2707	267	4090	2369	19052	1034	—	7	31	26	19	116	76	82
8204	35–40	40514	20197	17210	3250	272	4559	2722	10114	733	1	5	32	16	19	119	88	71
8205	40–45	56987	22774	21838	4404	268	5616	3545	5777	833	—	10	50	14	25	82	98	72
8206	45–46	56096	20854	23148	3854	273	6663	3475	4960	563	—	8	47	10	21	76	101	59

Tabelle B.34: Arendsee: Schwefelspeziation: korrigierte absolute Gehalte [ppm]

Kern	Probe	Teufe [cm]	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>
ARS3	7762	0–2	93	34	3288	168	1632	465	5681
	7763	2–4	158	5	5152	186	1765	568	7835
	7774	60–70	277	92	6202	572	6323	2195	15662
	7775	70–80	279	—	5510	463	6640	2046	14938
	7782	140–150	325	—	3197	491	11313	2234	17559
ARS5II	7786	5–10	2008	451	4508	1921	23645	5361	37894
	7789	15–17,5	907	297	6778	930	23524	4022	36457
	7791	20–25	419	81	2400	465	17039	831	21235
	7798	75–80	686	64	2681	529	5570	1745	11276
ARS5IV	8189	0–2	1366	519	5351	1036	8315	2567	19154
	8191	4–6	1138	280	4151	807	7825	2680	16881
	8193	8–10	1444	623	5203	861	10734	3756	22622
	8195	12–14	1798	1219	8473	2168	32770	4486	50914
	8197	16–18	1093	745	4851	2538	34566	4524	48317
	8199	20–22	561	731	4237	1538	23552	3031	33650
	8201	24–26	445	462	2897	1001	16571	2174	23550
	8203	30–35	382	244	1444	684	12144	938	15836
ARS 5IV	8205	40–45	224	133	376	138	11664	545	13079
	8189sep	0–2		3125	5114				
	8191sep	4–6		3734	3675				
	8193sep	8–10		4956	4951				
	8195sep	12–14		6811	7113				
	8197sep	16–18		3618	4538				
	8199sep	20–22		2266	4024				
	8201sep	24–26		1315	3141				
	8203sep	30–35		2562	1107				
	8205sep	40–45		695	631				

Tabelle B.35: Arendsee: ARS 5 IV: SEM-Fraktion der sequentiellen Schwefelextraktion: korrigierte absolute Gehalte [ppm]

seq	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	16197	15033	2354	1	—	16	21	—	1585	464
8191	13798	12160	1463	1	4	11	15	65	1142	241
8193	—	—	1021	2	—	25	22	136	807	463
8195	—	—	1482	10	5	82	58	587	885	1578
8197	1651	2563	713	9	3	79	34	515	367	1234
8199	2035	4077	747	9	2	37	27	306	292	784
8201	2066	3721	559	6	2	27	20	285	161	465
8203	2800	2595	406	0,3	2	16	19	97	23	88
8205	3350	2947	355	0,2	4	10	30	51	25	68

Tabelle B.36: Arendsee: ARS 5 IV: SEM-Fraktion der separaten Schwefelextraktion: korrigierte absolute Gehalte [ppm]

sep	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
8189	3716	8194	1751	—	21	75	—	75	1900	310
8191	3132	7493	1398	—	19	57	—	53	1340	199
8193	5538	9531	1406	3	19	60	—	145	1024	416
8195	12603	14268	2319	10	38	115	—	597	1275	1231
8197	8627	7258	1247	11	32	95	—	502	521	1244
8199	6674	6366	995	8	19	58	—	312	391	722
8201	6796	5596	616	5	15	45	—	272	219	455
8203	5713	8752	228	—	6	19	—	78	33	88
8205	8666	11762	187	—	5	15	—	32	37	68

Tabelle B.37: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Aluminium

Al	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	799	22	19929	20750
	7774	60–70	6	12	—	1596	240	21964	23818
	7775	70–80	2	7	—	1321	282	20283	21895
ARS 5	7750	12–14	3	—	74	5507	25	18390	23998
	7751	14–16	0,2	—	10	4098	2	18149	22260
	7759	35–40	26	—	—	1554	32	28344	29957
	7760	40–45	—	—	—	1368	23	29625	31016
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	4753	—	15681	20433
	7789	15–17,5	—	—	—	3045	69	20664	23778
	7791	20–25	—	15	—	2136	—	21652	23803
	7793	30–35	2	9	—	1831	—	22849	24691
	7795	45–50	—	—	16	785	41	34232	35074
ARS 5 IV	8193	8–10	—	—	—	4983	51	12798	17833
	8195	12–14	—	—	—	12520	15	25996	38531
	8197	16–18	—	—	—	8307	6	14907	23221
	8199	20–22	—	—	—	5558	—	11462	17019

Tabelle B.38: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Cadmium

Cd	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	0,05	0,03	—	0,1	—	0,7	0,9
	7774	60–70	—	—	—	—	0,4	0,2	0,6
	7775	70–80	—	—	—	—	—	0,2	0,2
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	—	2	4	6
	7751	14–16	—	—	—	—	1	8	9
	7759	35–40	—	0,07	—	—	—	1	1
	7760	40–45	0,04	0,02	—	—	—	1	1
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	1,0	—	1	2	4
	7789	15–17,5	—	—	—	1,5	1	2	5
	7791	20–25	—	0,02	0,4	—	0,4	0,2	1
	7793	30–35	—	—	0,02	—	0,3	0,02	0,4
	7795	45–50	—	—	—	—	—	1	1
ARS 5 IV	8193	8–10	—	—	—	—	1	4	6
	8195	12–14	—	—	—	—	2	9	11
	8197	16–18	—	—	—	—	1	7	8
	8199	20–22	—	—	—	—	0,2	6	6

Tabelle B.39: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Cobalt

Co	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	0,02	—	4	1	4	9
	7774	60–70	—	—	—	14	3	4	20
	7775	70–80	—	—	—	16	—	4	20
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	32	3	5	40
	7751	14–16	—	—	—	19	7	6	31
	7759	35–40	—	0,3	—	5	4	6	15
	7760	40–45	—	0,1	—	5	2	6	13
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	33	3	4	40
	7789	15–17,5	—	—	—	17	4	5	26
	7791	20–25	—	—	—	15	3	5	23
	7793	30–35	—	—	—	8	—	5	13
	7795	45–50	—	0,2	—	4	2	6	12
ARS 5 IV	8193	8–10	1	2	1	47	10	10	71
	8195	12–14	1	3	2	75	23	29	133
	8197	16–18	0,4	2	1	37	16	27	83
	8199	20–22	0,1	2	1	25	9	16	54

Tabelle B.40: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Chrom

Cr	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	4	2	14	20
	7774	60–70	—	—	—	13	8	17	38
	7775	70–80	—	—	—	15	—	16	30
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	39	3	22	64
	7751	14–16	—	—	—	84	21	35	140
	7759	35–40	—	0,1	—	2	5	21	28
	7760	40–45	—	0,2	—	8	4	23	35
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	82	11	20	113
	7789	15–17,5	—	—	—	20	—	19	38
	7791	20–25	—	—	—	15	—	18	33
	7793	30–35	—	—	—	8	—	19	27
	7795	45–50	—	0,01	—	4	3	25	33
ARS 5 IV	8193	8–10	0,5	2	0,5	60	8	29	100
	8195	12–14	—	5	2	93	14	55	169
	8197	16–18	—	3	0,1	38	16	34	90
	8199	20–22	—	3	0,5	31	7	29	70

Tabelle B.41: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Kupfer

Cu	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	—	—	21	1	3	25
	7774	60–70	—	—	—	12	0,3	3	15
	7775	70–80	—	—	—	20	—	3	23
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	41	24	12	78
	7751	14–16	—	—	—	35	33	23	91
	7759	35–40	—	—	—	14	8	9	31
	7760	40–45	—	—	—	17	4	8	30
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	51	23	14	88
	7789	15–17,5	—	—	—	34	22	8	64
	7791	20–25	—	—	—	19	7	9	35
	7793	30–35	—	—	—	16	1	8	26
	7795	45–50	—	—	—	17	2	8	27
ARS 5 IV	8193	8–10	0,8	1	—	66	26	24	118
	8195	12–14	0,9	4	—	84	57	72	219
	8197	16–18	0,7	3	—	45	40	67	155
	8199	20–22	0,2	7	—	36	23	41	107

Tabelle B.42: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Eisen

Fe	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	75	1134	1625	50	6288	9173
	7774	60–70	5	10	565	3774	1486	9616	15456
	7775	70–80	2	10	771	3848	1735	10149	16515
ARS 5	7750	12–14	4	12	527	3686	77	16950	21255
	7751	14–16	2	3	589	2662	829	26638	30723
	7759	35–40	93	5497	989	1165	27	11743	19514
	7760	40–45	35	3961	988	1493	35	12220	18733
ARS 5II	7787	10–12,5	15	—	533	2687	721	18436	22392
	7789	15–17,5	0,4	2	511	1428	4900	18855	25697
	7791	20–25	1	209	934	1444	652	22981	26222
	7793	30–35	5	568	1089	1946	—	12894	16501
	7795	45–50	13	2226	762	1155	70	12389	16615
ARS 5 IV	8193	8–10	24	1669	108	4560	53	7969	14383
	8195	12–14	17	897	232	6854	32	19486	27517
	8197	16–18	17	255	101	3198	20	19019	22611
	8199	20–22	—	156	88	2699	8	12482	15433

Tabelle B.43: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Mangan

Mn	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	11	323	78	15	5	52	484
	7774	60–70	6	64	96	61	13	62	301
	7775	70–80	8	83	104	62	14	74	345
ARS 5	7750	12–14	12	442	435	135	123	124	1271
	7751	14–16	15	298	238	83	183	164	980
	7759	35–40	313	212	14	9	6	78	632
	7760	40–45	298	263	17	9	5	78	670
ARS 5II	7787	10–12,5	17	381	277	108	161	85	1030
	7789	15–17,5	13	216	114	58	102	97	599
	7791	20–25	24	76	29	21	15	77	241
	7793	30–35	55	51	19	14	4	76	219
	7795	45–50	288	373	20	11	7	86	785
ARS 5 IV	8193	8–10	52	519	28	104	56	67	825
	8195	12–14	125	923	42	208	167	182	1646
	8197	16–18	129	474	23	119	173	144	1062
	8199	20–22	41	366	19	102	71	96	696

Tabelle B.44: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Nickel

Ni	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	0,4	0,3	—	5	3	7	16
	7774	60–70	—	—	—	9	8	8	25
	7775	70–80	—	—	—	20	6	7	34
ARS 5	7750	12–14	—	—	—	39	18	12	69
	7751	14–16	—	—	—	27	23	13	63
	7759	35–40	0,01	0,4	—	1	9	10	20
	7760	40–45	—	0,5	—	4	7	11	23
ARS 5II	7787	10–12,5	—	—	—	38	16	10	65
	7789	15–17,5	—	—	—	25	13	10	48
	7791	20–25	—	—	—	14	6	10	30
	7793	30–35	—	—	—	9	4	9	22
	7795	45–50	—	0,4	—	—	6	11	17
ARS 5 IV	8193	8–10	—	4,2	0,4	49	—	12	65
	8195	12–14	—	5,6	1,2	85	—	21	113
	8197	16–18	—	3,3	0,4	36	—	16	55
	8199	20–22	—	2,1	—	21	—	11	34

Tabelle B.45: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Blei

Pb	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	—	6	—	40	5	23	74
	7774	60–70	2	3	—	40	24	33	103
	7775	70–80	4	2	—	—	9	55	70
ARS 5	7750	12–14	1	30	—	205	33	430	699
	7751	14–16	12	—	20	45	53	296	425
	7759	35–40	2	12	—	39	1	55	109
	7760	40–45	—	18	—	86	—	45	149
ARS 5II	7787	10–12,5	9	32	—	160	—	118	319
	7789	15–17,5	7	27	8	49	10	136	236
	7791	20–25	4	22	—	77	32	64	198
	7793	30–35	2	10	4	83	5	41	145
	7795	45–50	—	11	—	—	—	39	50
ARS 5 IV	8193	8–10	—	15	—	194	3	99	311
	8195	12–14	3	95	—	537	2	317	954
	8197	16–18	2	64	3	159	2	267	497
	8199	20–22	0,2	45	1	78	—	151	276

Tabelle B.46: Arendsee: Bindungsformanalyse: korrigierte absolute Gehalte [ppm]: Zink

Zn	Probe	Teufe [cm]	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	ox.	res.	Summe
ARS 3	7763	2–4	11	10	6	8	13	26	73
	7774	60–70	1	5	11	19	169	75	280
	7775	70–80	1	6	13	15	21	26	81
ARS 5	7750	12–14	8	23	43	582	49	193	897
	7751	14–16	6	—	62	542	94	133	836
	7759	35–40	3	4	3	22	16	41	91
	7760	40–45	0,2	4	4	16	4	34	63
ARS 5II	7787	10–12,5	11	33	83	722	117	79	1045
	7789	15–17,5	3	15	91	364	96	55	625
	7791	20–25	1	16	37	35	8	37	134
	7793	30–35	0,1	6	16	15	2	31	70
	7795	45–50	0,04	4	8	13	8	26	60
ARS 5 IV	8193	8–10	8	12	—	257	19	90	385
	8195	12–14	8	41	15	891	51	275	1282
	8197	16–18	10	30	16	599	65	292	1012
	8199	20–22	2	15	9	246	26	179	476



## B.4 Arendsee: Korrelationskoeffizienten

Tabelle B.47: Arendsee: ARS 3: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der Schwefelspezies und ausgewählter Elemente (n für Schwefelspezies = 5; n für Gesamtgehalte = 23 (Hauptelemente = 22))

ARS 3	Teufe	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>	S <sub>tot</sub>	Al	Fe	Mn	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
Teufe	1	0,92	0,93	-0,16	0,79	1,00	0,88	0,92	0,79	0,38	0,79	0,54	0,24	0,43	0,45	0,38	0,07	0,36	0,08	0,41	0,46
S <sup>0</sup>	0,92	1	0,77	0,24	0,92	0,93	0,97	0,99	0,97	0,43	0,98	0,62	-0,48	0,03	0,80	0,25	-0,43	0,90	0,70	0,19	0,83
AVS	0,93	0,77	1	0,52	0,93	0,93	0,92	0,86	0,91	0,53	0,86	0,81	-0,35	1,00	0,49	0,84	-0,45	0,68	0,20	0,09	0,87
ASS	-0,16	0,24	0,52	1	0,40	-0,13	0,29	0,23	0,30	0,85	0,33	0,86	0,69	0,88	0,33	0,89	0,61	0,58	0,93	0,93	0,67
PolyS	0,79	0,92	0,93	0,40	1	0,82	0,98	0,95	0,98	0,54	0,97	0,77	-0,37	0,49	0,72	0,52	-0,40	0,87	0,54	0,22	0,93
DiS	1,00	0,93	0,93	-0,13	0,82	1	0,89	0,93	0,89	0,12	0,89	0,32	-0,76	-0,23	0,69	-0,05	-0,69	0,69	0,48	-0,18	0,61
S <sub>org</sub>	0,88	0,97	0,92	0,29	0,98	0,89	1	0,99	1,00	0,42	0,99	0,71	-0,48	0,29	0,71	0,37	-0,49	0,89	0,53	0,17	0,90
S <sub>sum</sub>	0,92	0,99	0,86	0,23	0,95	0,93	0,99	1	0,99	0,42	0,99	0,63	-0,51	0,13	0,78	0,28	-0,48	0,88	0,63	0,14	0,85
S <sub>tot</sub>	0,79	0,97	0,91	0,30	0,98	0,89	1,00	0,99	1	0,61	0,90	0,78	0,63	0,76	0,78	0,55	0,32	0,34	0,56	0,46	0,79
Al	0,38	0,43	0,53	0,85	0,54	0,12	0,42	0,42	0,61	1	0,73	0,78	0,66	0,55	0,79	0,81	0,79	0,42	0,74	0,70	0,92
Fe	0,79	0,98	0,86	0,33	0,97	0,89	0,99	0,99	0,90	0,73	1	0,90	0,58	0,82	0,91	0,75	0,47	0,52	0,46	0,43	0,80
Mn	0,54	0,62	0,81	0,86	0,77	0,32	0,71	0,63	0,78	0,78	0,90	1	0,69	0,66	0,78	0,79	0,55	0,51	0,63	0,64	0,79
P	0,24	-0,48	-0,35	0,69	-0,37	-0,76	-0,48	-0,51	0,63	0,66	0,58	0,69	1	0,58	0,57	0,48	0,48	0,13	0,78	0,63	0,69
Cd	0,43	0,03	1,00	0,88	0,49	-0,23	0,29	0,13	0,76	0,55	0,82	0,66	0,58	1	0,84	0,82	0,46	0,36	0,29	0,10	0,67
Co	0,45	0,80	0,49	0,33	0,72	0,69	0,71	0,78	0,78	0,79	0,91	0,78	0,57	0,84	1	0,82	0,55	0,47	0,49	0,05	0,77
Cr	0,38	0,25	0,84	0,89	0,52	-0,05	0,37	0,28	0,55	0,81	0,75	0,79	0,48	0,82	0,82	1	0,64	0,39	0,54	0,46	0,74
Cu	0,07	-0,43	-0,45	0,61	-0,40	-0,69	-0,49	-0,48	0,32	0,79	0,47	0,55	0,48	0,46	0,55	0,64	1	0,19	0,56	0,21	0,67
Ni	0,36	0,90	0,68	0,58	0,87	0,69	0,89	0,88	0,34	0,42	0,52	0,51	0,13	0,36	0,47	0,39	0,19	1	0,05	0,27	0,39
Pb	0,08	0,70	0,20	0,93	0,54	0,48	0,53	0,63	0,56	0,74	0,46	0,63	0,78	0,29	0,49	0,54	0,56	0,05	1	0,67	0,74
Sr	0,41	0,19	0,09	0,93	0,22	-0,18	0,17	0,14	0,46	0,70	0,43	0,64	0,63	0,10	0,05	0,46	0,21	0,27	0,67	1	0,46
Zn	0,46	0,83	0,87	0,67	0,93	0,61	0,90	0,85	0,79	0,92	0,80	0,79	0,69	0,67	0,77	0,74	0,67	0,39	0,74	0,46	1

Tabelle B.48: Arendsee: ARS 5: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen ausgewählter Elemente (n für Gesamtgehalte = 19)

ARS 5	Teufe	S <sub>tot</sub>	Al	Fe	Mn	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
Teufe	1	-0,46	0,66	0,07	-0,86	-0,79	-0,35	0,17	0,54	-0,12	-0,21	-0,38	-0,88	-0,36
S <sub>tot</sub>	-0,46	1	0,36	0,83	0,73	0,75	0,78	0,44	-0,18	0,80	0,69	0,81	0,24	0,89
Al	0,66	0,36	1	0,63	-0,25	0,03	0,23	0,38	0,53	0,49	0,25	0,30	-0,65	0,32
Fe	0,07	0,83	0,63	1	0,30	0,34	0,71	0,64	-0,09	0,83	0,72	0,71	-0,25	0,77
Mn	-0,86	0,73	-0,25	0,30	1	0,95	0,54	-0,05	-0,39	0,41	0,43	0,54	0,81	0,63
P	-0,79	0,75	0,03	0,34	0,95	1	0,49	-0,01	-0,32	0,45	0,37	0,59	0,69	0,66
Cd	-0,35	0,78	0,23	0,71	0,54	0,49	1	0,45	-0,06	0,94	0,60	0,92	0,02	0,93
Co	0,17	0,44	0,38	0,64	-0,05	-0,01	0,45	1	-0,08	0,52	0,71	0,38	-0,42	0,40
Cr	0,54	-0,18	0,53	-0,09	-0,39	-0,32	-0,06	-0,08	1	-0,27	-0,18	-0,22	-0,49	-0,28
Cu	-0,12	0,80	0,49	0,83	0,41	0,45	0,94	0,52	-0,27	1	0,58	0,93	-0,17	0,93
Ni	-0,21	0,69	0,25	0,72	0,43	0,37	0,60	0,71	-0,18	0,58	1	0,52	0,02	0,67
Pb	-0,38	0,81	0,30	0,71	0,54	0,59	0,92	0,38	-0,22	0,93	0,52	1	0,07	0,95
Sr	-0,88	0,24	-0,65	-0,25	0,81	0,69	0,02	-0,42	-0,49	-0,17	0,02	0,07	1	0,09
Zn	-0,36	0,89	0,32	0,77	0,63	0,66	0,93	0,40	-0,28	0,93	0,67	0,95	0,09	1

Tabelle B.49: Arendsee: ARS 5 II: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der Schwefelspezies und ausgewählter Elemente in Kern (n für Schwefelspezies = 4; n für Gesamtgehalte = 18)

ARS 5 II	Teufe	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>	S <sub>tot</sub>	Al	Fe	Mn	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
Teufe	1	-0,48	-0,72	-0,52	-0,59	-0,97	-0,56	-0,89	-0,79	-0,93	-0,50	-0,63	-0,61	-0,62	-0,81	-0,29	-0,75	-0,66	-0,46	-0,60	-0,72
S <sup>0</sup>	-0,48	1	0,92	0,38	0,99	0,54	0,91	0,69	0,57	0,23	-0,55	0,90	0,63	0,83	0,21	-0,40	0,89	-0,09	0,38	0,99	0,79
AVS	-0,72	0,92	1	0,68	0,95	0,81	0,97	0,92	0,84	0,55	-0,63	0,77	0,40	0,96	0,58	-0,67	0,98	0,27	0,46	0,95	0,97
ASS	-0,52	0,38	0,68	1	0,43	0,71	0,73	0,80	0,78	0,58	-0,15	0,40	0,16	0,76	0,93	-0,58	0,59	0,89	0,75	0,42	0,84
PolyS	-0,59	0,99	0,95	0,43	1	0,65	0,92	0,77	0,67	0,35	-0,64	0,85	0,53	0,84	0,30	-0,52	0,94	-0,02	0,34	1,00	0,84
DiS	-0,97	0,54	0,81	0,71	0,65	1	0,69	0,97	0,99	0,94	-0,80	0,25	-0,20	0,99	0,83	-0,98	0,87	0,49	0,14	0,67	0,86
S <sub>org</sub>	-0,56	0,91	0,97	0,73	0,92	0,69	1	0,85	0,75	0,40	-0,44	0,86	0,56	0,99	0,56	-0,52	0,91	0,34	0,64	0,91	0,96
S <sub>sum</sub>	-0,89	0,69	0,92	0,80	0,77	0,97	0,85	1	0,98	0,82	-0,70	0,47	0,05	1,00	0,82	-0,89	0,93	0,52	0,36	0,78	0,96
S <sub>tot</sub>	-0,79	0,57	0,84	0,78	0,67	0,99	0,75	0,98	1	0,76	0,79	0,88	0,87	0,82	0,83	0,12	0,91	0,78	0,87	0,73	0,95
Al	-0,93	0,23	0,55	0,58	0,35	0,94	0,40	0,82	0,76	1	0,60	0,56	0,56	0,63	0,72	0,48	0,73	0,62	0,45	0,46	0,71
Fe	-0,50	-0,55	-0,63	-0,15	-0,64	-0,80	-0,44	-0,70	0,79	0,60	1	0,68	0,77	0,77	0,65	0,46	0,64	0,54	0,86	0,41	0,69
Mn	-0,63	0,90	0,77	0,40	0,85	0,25	0,86	0,47	0,88	0,56	0,68	1	0,98	0,60	0,88	0,19	0,73	0,83	0,91	0,92	0,81
P	-0,61	0,63	0,40	0,16	0,53	-0,20	0,56	0,05	0,87	0,56	0,77	0,98	1	0,64	0,86	0,33	0,71	0,78	0,93	0,86	0,79
Cd	-0,62	0,83	0,96	0,76	0,84	0,99	0,99	1,00	0,82	0,63	0,77	0,60	0,64	1	0,48	-0,06	0,92	0,36	0,94	0,27	0,91
Co	-0,81	0,21	0,58	0,93	0,30	0,83	0,56	0,82	0,83	0,72	0,65	0,88	0,86	0,48	1	0,35	0,64	0,84	0,84	0,85	0,69
Cr	-0,29	-0,40	-0,67	-0,58	-0,52	-0,98	-0,52	-0,89	0,12	0,48	0,46	0,19	0,33	-0,06	0,35	1	0,10	0,08	0,04	0,04	0,03
Cu	-0,75	0,89	0,98	0,59	0,94	0,87	0,91	0,93	0,91	0,73	0,64	0,73	0,71	0,92	0,64	0,10	1	0,52	0,80	0,50	0,95
Ni	-0,66	-0,09	0,27	0,89	-0,02	0,49	0,34	0,52	0,78	0,62	0,54	0,83	0,78	0,36	0,84	0,08	0,52	1	0,68	0,83	0,70
Pb	-0,46	0,38	0,46	0,75	0,34	0,14	0,64	0,36	0,87	0,45	0,86	0,91	0,93	0,94	0,84	0,04	0,80	0,68	1	0,73	0,86
Sr	-0,60	0,99	0,95	0,42	1,00	0,67	0,91	0,78	0,73	0,46	0,41	0,92	0,86	0,27	0,85	0,04	0,50	0,83	0,73	1	0,63
Zn	-0,72	0,79	0,97	0,84	0,84	0,86	0,96	0,96	0,95	0,71	0,69	0,81	0,79	0,91	0,69	0,03	0,95	0,70	0,86	0,63	1

Tabelle B.50: Arendsee: ARS 5 IV: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten Konzentrationen der Schwefelspezies und ausgewählter Elemente (n für Schwefelspezies = 9; n für Gesamtgehalte = 18)

ARS 5 IV	Teufe	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>	AVS <sub>sep</sub>	ASS <sub>sep</sub>	S <sub>tot</sub>	Al	Fe	Mn	P	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
Teufe	1	-0,83	-0,42	-0,76	-0,36	0,04	-0,66	-0,23	-0,64	-0,79	-0,61	0,78	0,02	-0,87	-0,62	-0,04	0,34	0,37	-0,26	0,01	-0,19	-0,86	-0,26
S <sup>0</sup>	-0,83	1	0,70	0,92	0,52	0,26	0,80	0,51	0,92	0,91	0,72	-0,20	0,29	0,95	0,80	0,03	-0,33	0,22	0,38	0,38	0,53	0,80	0,44
AVS	-0,42	0,70	1	0,89	0,84	0,78	0,86	0,90	0,76	0,88	0,94	0,21	0,80	0,73	0,50	0,74	-0,48	0,63	0,85	0,82	0,91	0,32	0,85
ASS	-0,76	0,92	0,89	1	0,72	0,50	0,89	0,72	0,88	0,99	0,88	-0,11	0,52	0,94	0,69	0,40	-0,53	0,34	0,60	0,56	0,74	0,68	0,65
PolyS	-0,36	0,52	0,84	0,72	1	0,91	0,85	0,96	0,56	0,71	0,96	0,08	0,87	0,58	0,25	0,93	0,02	0,52	0,90	0,79	0,91	0,17	0,96
DiS	0,04	0,26	0,78	0,50	0,91	1	0,67	0,96	0,39	0,48	0,82	0,46	0,99	0,29	0,13	0,97	0,23	0,77	0,97	0,93	0,95	-0,17	0,97
S <sub>org</sub>	-0,66	0,80	0,86	0,89	0,85	0,67	1	0,83	0,78	0,90	0,93	-0,14	0,67	0,82	0,61	0,61	-0,31	0,37	0,75	0,68	0,76	0,43	0,82
S <sub>sum</sub>	-0,23	0,51	0,90	0,72	0,96	0,96	0,83	1	0,60	0,70	0,94	0,30	0,95	0,54	0,33	0,92	0,03	0,71	0,97	0,92	0,97	0,08	0,99
AVS <sub>sep</sub>	-0,64	0,92	0,76	0,88	0,56	0,39	0,78	0,60	1	0,83	0,76	-0,02	0,45	0,82	0,88	0,12	-0,36	0,37	0,54	0,56	0,54	0,55	0,52
ASS <sub>sep</sub>	-0,79	0,91	0,88	0,99	0,71	0,48	0,90	0,70	0,83	1	0,87	-0,16	0,49	0,95	0,65	0,42	-0,55	0,30	0,58	0,53	0,75	0,69	0,64
S <sub>tot</sub>	-0,61	0,72	0,94	0,88	0,96	0,82	0,93	0,94	0,76	0,87	1	-0,20	0,76	0,72	0,50	0,86	-0,08	0,36	0,88	0,72	0,85	0,37	0,89
Al	0,78	-0,20	0,21	-0,11	0,08	0,46	-0,14	0,30	-0,02	-0,16	-0,20	1	0,41	-0,48	-0,22	0,41	0,38	0,81	0,13	0,44	0,22	-0,59	0,09
Fe	0,02	0,29	0,80	0,52	0,87	0,99	0,67	0,95	0,45	0,49	0,76	0,41	1	0,21	0,18	0,90	0,18	0,79	0,95	0,94	0,96	-0,23	0,91
Mn	-0,87	0,95	0,73	0,94	0,58	0,29	0,82	0,54	0,82	0,95	0,72	-0,48	0,21	1	0,77	0,36	-0,45	0,01	0,50	0,28	0,38	0,84	0,45
P	-0,62	0,80	0,50	0,69	0,25	0,13	0,61	0,33	0,88	0,65	0,50	-0,22	0,18	0,77	1	-0,06	-0,48	0,15	0,36	0,37	0,19	0,51	0,32
Cd	-0,04	0,03	0,74	0,40	0,93	0,97	0,61	0,92	0,12	0,42	0,86	0,41	0,90	0,36	-0,06	1	0,00	0,72	0,91	0,83	0,91	-0,01	0,96
Co	0,34	-0,33	-0,48	-0,53	0,02	0,23	-0,31	0,03	-0,36	-0,55	-0,08	0,38	0,18	-0,45	-0,48	0,00	1	0,30	0,00	0,01	0,02	-0,48	-0,06
Cr	0,37	0,22	0,63	0,34	0,52	0,77	0,37	0,71	0,37	0,30	0,36	0,81	0,79	0,01	0,15	0,72	0,30	1	0,65	0,84	0,69	-0,34	0,60
Cu	-0,26	0,38	0,85	0,60	0,90	0,97	0,75	0,97	0,54	0,58	0,88	0,13	0,95	0,50	0,36	0,91	0,00	0,65	1	0,95	0,97	0,05	0,97
Ni	0,01	0,38	0,82	0,56	0,79	0,93	0,68	0,92	0,56	0,53	0,72	0,44	0,94	0,28	0,37	0,83	0,01	0,84	0,95	1	0,93	-0,21	0,90
Pb	-0,19	0,53	0,91	0,74	0,91	0,95	0,76	0,97	0,54	0,75	0,85	0,22	0,96	0,38	0,19	0,91	0,02	0,69	0,97	0,93	1	-0,04	0,95
Sr	-0,86	0,80	0,32	0,68	0,17	-0,17	0,43	0,08	0,55	0,69	0,37	-0,59	-0,23	0,84	0,51	-0,01	-0,48	-0,34	0,05	-0,21	-0,04	1	0,00
Zn	-0,26	0,44	0,85	0,65	0,96	0,97	0,82	0,99	0,52	0,64	0,89	0,09	0,91	0,45	0,32	0,96	-0,06	0,60	0,97	0,90	0,95	0,00	1

Tabelle B.51: Arendsee: ARS 5 IV: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten absoluten Konzentrationen der SEM-Fraktion der sequentiellen Schwefelextraktion (n = 9)

seq	Teufe	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn	AVS	ASS
Teufe	1	-0,77	-0,83	-0,86	-0,11	-0,11	-0,17	0,02	-0,29	-0,91	-0,33	-0,42	-0,76
Al	-0,77	1	0,99	0,93	-0,52	0,54	-0,46	-0,54	-0,52	0,95	-0,26	-0,18	0,47
Fe	-0,83	0,99	1	0,96	-0,40	0,39	-0,40	-0,53	-0,40	0,98	-0,17	-0,04	0,57
Mn	-0,86	0,93	0,96	1	-0,06	0,52	0,03	0,08	0,30	0,98	0,22	0,32	0,66
Cd	-0,11	-0,52	-0,40	-0,06	1	-0,15	0,88	0,66	0,94	-0,13	0,90	0,83	0,58
Co	-0,11	0,54	0,39	0,52	-0,15	1	0,15	0,57	0,04	0,51	0,19	0,17	0,31
Cu	-0,17	-0,46	-0,40	0,03	0,88	0,15	1	0,82	0,97	-0,02	0,97	0,86	0,68
Ni	0,02	-0,54	-0,53	0,08	0,66	0,57	0,82	1	0,79	0,01	0,83	0,80	0,60
Pb	-0,29	-0,52	-0,40	0,30	0,94	0,04	0,97	0,79	1	0,14	0,97	0,89	0,74
Sr	-0,91	0,95	0,98	0,98	-0,13	0,51	-0,02	0,01	0,14	1	0,17	0,26	0,65
Zn	-0,33	-0,26	-0,17	0,22	0,90	0,19	0,97	0,83	0,97	0,17	1	0,95	0,81
AVS	-0,42	-0,18	-0,04	0,32	0,83	0,17	0,86	0,80	0,89	0,26	0,95	1	0,89
ASS	-0,76	0,47	0,57	0,66	0,58	0,31	0,68	0,60	0,74	0,65	0,81	0,89	1

Tabelle B.52: Arendsee: ARS 5 IV: Pearson-Korrelationskoeffizienten der korrigierten absoluten Konzentrationen der SEM-Fraktion der separaten Schwefelextraktion (n = 9)

sep	Teufe	Al	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Pb	Sr	Zn	AVS	ASS
Teufe	1	0,36	0,13	-0,83	0,12	-0,61	-0,67	-0,13	-0,91	-0,27	-0,64	-0,79
Al	0,36	1	0,64	0,19	0,70	0,48	0,42	0,77	-0,26	0,68	0,32	0,27
Fe	0,13	0,64	1	0,33	0,22	0,26	0,24	0,21	0,17	0,17	0,51	0,22
Mn	-0,83	0,19	0,33	1	0,38	0,88	0,91	0,51	0,86	0,60	0,86	0,96
Cd	0,12	0,70	0,22	0,38	1	0,76	0,74	0,90	0,04	0,94	0,21	0,37
Co	-0,61	0,48	0,26	0,88	0,76	1	0,99	0,83	0,55	0,89	0,79	0,91
Cu	-0,67	0,42	0,24	0,91	0,74	0,99	1	0,79	0,62	0,86	0,79	0,94
Pb	-0,13	0,77	0,21	0,51	0,90	0,83	0,79	1	0,02	0,97	0,53	0,65
Sr	-0,91	-0,26	0,17	0,86	0,04	0,55	0,62	0,02	1	0,14	0,62	0,73
Zn	-0,27	0,68	0,17	0,60	0,94	0,89	0,86	0,97	0,14	1	0,58	0,72
AVS	-0,64	0,32	0,51	0,86	0,21	0,79	0,79	0,53	0,62	0,58	1	0,83
ASS	-0,79	0,27	0,22	0,96	0,37	0,91	0,94	0,65	0,73	0,72	0,83	1

Tabelle B.53: Korrelation der relativen Anteile [% an  $S_{\text{sum}}$ ] der Schwefelspezies in den Sedimenten des Arendsee

ARS 3 (n = 5)	Teufe	$S^0$	AVS	ASS	PolyS	DiS	$S_{\text{org}}$
Teufe	1	0,06	-0,45	-0,98	0,23	0,99	0,76
$S^0$	0,06	1	-0,78	0,10	-0,58	-0,07	-0,13
AVS	-0,45	-0,78	1	0,32	0,59	-0,39	-0,10
ASS	-0,98	0,10	0,32	1	-0,36	-0,99	-0,82
PolyS	0,23	-0,58	0,59	-0,36	1	0,24	0,73
DiS	0,99	-0,07	-0,39	-0,99	0,24	1	0,73
$S_{\text{org}}$	0,76	-0,13	-0,10	-0,82	0,73	0,73	1
ARS 5 II (n = 4)	Teufe	$S^0$	AVS	ASS	PolyS	DiS	$S_{\text{org}}$
Teufe	1	0,55	-0,50	0,82	0,31	-0,66	0,40
$S^0$	0,55	1	0,39	0,46	0,97	-0,86	0,88
AVS	-0,50	0,39	1	-0,21	0,58	-0,30	0,59
ASS	0,82	0,46	-0,21	1	0,24	-0,81	0,60
PolyS	0,31	0,97	0,58	0,24	1	-0,75	0,86
DiS	-0,66	-0,86	-0,30	-0,81	-0,75	1	-0,95
$S_{\text{org}}$	0,40	0,88	0,59	0,60	0,86	-0,95	1
ARS 5 IV (n = 9)	Teufe	$S^0$	AVS	ASS	PolyS	DiS	$S_{\text{org}}$
Teufe	1	-0,83	-0,74	-0,94	-0,73	0,95	-0,88
$S^0$	-0,83	1	0,57	0,93	0,36	-0,93	0,87
AVS	-0,74	0,57	1	0,76	0,50	-0,74	0,64
ASS	-0,94	0,93	0,76	1	0,58	-0,99	0,91
PolyS	-0,73	0,36	0,50	0,58	1	-0,60	0,50
DiS	0,95	-0,93	-0,74	-0,99	-0,60	1	-0,95
$S_{\text{org}}$	-0,88	0,87	0,64	0,91	0,50	-0,95	1
ARS (n = 18)	Teufe	$S^0$	AVS	ASS	PolyS	DiS	$S_{\text{org}}$
Teufe	1	-0,27	-0,54	-0,11	-0,24	0,13	0,20
$S^0$	-0,27	1	0,50	-0,07	0,58	-0,26	0,67
AVS	-0,54	0,50	1	-0,39	0,59	0,18	0,15
ASS	-0,11	-0,07	-0,39	1	-0,18	-0,93	0,15
PolyS	-0,24	0,58	0,59	-0,18	1	-0,11	0,51
DiS	0,13	-0,26	0,18	-0,93	-0,11	1	-0,48
$S_{\text{org}}$	0,20	0,67	0,15	0,15	0,51	-0,48	1
ARS 5 II ob. 3 (n = 3)	Teufe	$S^0$	AVS	ASS	PolyS	DiS	$S_{\text{org}}$
Teufe	1	-0,96	-0,99	0,02	-0,95	0,87	-0,95
$S^0$	-0,96	1	0,91	-0,30	1,00	-0,70	0,82
AVS	-0,99	0,91	1	-0,11	0,90	-0,93	0,98
ASS	0,02	-0,30	0,11	1	-0,33	-0,47	0,29
PolyS	-0,95	1,00	0,90	-0,33	1	-0,68	0,81
DiS	0,87	-0,70	-0,93	-0,47	-0,68	1	-0,98
$S_{\text{org}}$	-0,95	0,82	0,98	0,29	0,81	-0,98	1

## **Anhang C**

### **Elbaue (Lokation Haken): Probenbeschreibung, Meßdaten, Korrelationskoeffizienten**

## C.1 Elbaue (Lokation Haken): Probenbeschreibung

Tabelle C.1: Elbaue (Haken): Probenbeschreibung: 19.07.2000, Eijckelkamp

Probe Bez.	Teufe	Farbe	Beschaffenheit
A = S' Bogen des Hakens; S'ste Ecke; 5 cm Wasserbedeckung			
A	0–10		Kernverlust
9319 A1	–30	graubraun	bindiger Sand
A	–32	grau	Sandlage
9320 A2	–62	graubraun	bindiger Sand mit feinen schwarzen Schlieren
9321 A3			
9322 A4	–70	schwarz	bindig, Schluff (Linse aus Grobsand verschleppt)
	–85		Kernverlust
B = A + 3 m nach NW			
9323 B1	0–15	graubraun	Sand
9324 B2	–30	braun	bindig
9325 B3	–55	graubraun	bindiges Material mit schwarzen Schlieren
9326 B4			
9327 B5	–75	dunkelgrau	bindiges Material mit Grobsand (Sd.-Anteil minimiert)
B	75+		Kernverlust
C = B + 3 m nach NW			
9328 C1	0–15	graubraun	Sand
9329 C2	–25	braun	bindiges Material
9330 C3	–45	graubraun	bindiges Material mit schwarzen Schlieren; sandig
9331 C4	–75	dunkelgrau	Sand mit bindigem Material
D = C + 3 m nach NW			
9332 D1	0–15	braun	Sand
9333 D2	–23	graubraun	Sand, bindig, schwarze Schlieren
9334 D3	–43	schwarz	Sand
9335 D4	–63	schwarz	schwach bindiger Sand
9336 D5	–68	schwarz	bindig
9337 D6	–78	schwarz	Sand
E = D + 3 m nach NW			
9338 E1	0–15	graubraun	Sand; Redoxwechsel bei 5 cm: braun → grau/schwarz
9339 E2	–30	grau	etwas bindiger Sand
9340 E3	–40	schwarz	sandiger
9341 E4	–50	schwarz	etwas bindiger
9342 E5	–60	schwarz	Sand
9343 E6	60+	schwarz	bindiger
F = EW-gerichtete Senke zu Haken; 5 cm Wasserbedeckung			
9344 F1	0–5	dklgrau-braun	Sand
9345 F2	–20	schwarz	Sand mit bindigem Material
9346 F3	–25	graubraun	Sand mit bindigem Material
9347 F4	–55	grau/schwarz	Sand
9348 F5	–60	grau/schwarz	Sand mit bindigem Material
9349 F6	–75	grau/schwarz	Sand
9350 F7	–95	grau/schwarz	Wechselagerung Sand/bindig
G = F + 20 m nach W auf „Festland“			
G	0–5	rotbraun	MAhGo (Oberboden)
9351 G1	–60	rostig	rostfleckiger, marmorierter Sand
9352 G2			
9353 G3	–65	grau	Sand
9354 G4	–70	schwarz	Sand
9355 G5	–75	grau	Sand



## C.2 Elbaue (Lokation Haken): Meßdaten

Tabelle C.2: Elbaue (Lokation Haken A–G):  $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{carb}}$ ,  $S_{\text{tot}}$  und P für Fraktion  $< 125 \mu\text{m}$  sowie Feinkornanteil

Haken	Bez.	$C_{\text{tot}}$ [%]	$C_{\text{org}}$ [%]	$C_{\text{carb}}$ [%]	$S_{\text{tot}}$ [ppm]	P [ppm]	Feinkorn [%]
9319	A1	4,01	4,01	—	2841,2	619,3	30
9320	A2	1,62	1,62	—	1225,0	1103,8	38
9321	A3	1,55	1,55	—	954,0	893,8	62
9322	A4	1,39	1,39	—	873,3	733,2	64
9323	B1	2,02	2,02	—	468,1	379,1	22
9324	B2	3,70	3,70	—	1260,3	545,5	64
9325	B3	2,33	2,33	—	1393,6	674,0	53
9326	B4	2,15	1,89	0,26	1162,0	697,7	37
9327	B5	1,63	1,63	—	1118,3	705,4	43
9328	C1	1,03	1,03	—	581,4	426,3	5
9329	C2	3,37	3,37	—	1536,4	515,2	29
9330	C3	1,33	1,11	0,22	1205,9	592,3	46
9331	C4	1,15	1,15	—	1892,1	4264,4	12
9332	D1	1,35	1,35	—	623,2	667,8	3
9333	D2	2,67	2,67	—	3125,6	632,2	19
9334	D3	1,24	1,24	—	9055,1	501,9	9
9335	D4	1,82	1,64	0,18	7855,3	1187,2	6
9336	D5	1,73	1,73	—	3095,0	837,8	30
9337	D6	1,81	1,17	0,64	5888,2	8304,9	8
9338	E1	3,14	3,14	—	3908,8	864,4	3
9339	E2	2,80	2,35	0,45	1,12 %	526,5	6
9340	E3	1,16	1,16	—	1,15 %	406,9	9
9341	E4	1,52	1,52	—	0,92 %	517,5	6
9342	E5	1,96	1,96	—	1,57 %	478,7	7
9343	E6	7,10	7,10	—	3,89 %	351,9	13
9344	F1	0,66	0,66	—	2163,3	385,7	14
9345	F2	1,72	1,72	—	2332,1	752,1	30
9346	F3	2,13	1,66	0,47	1520,9	797,4	35
9347	F4	1,24	0,66	0,58	871,7	640,4	20
9348	F5	0,76	0,53	0,23	648,9	666,7	26
9349	F6	1,40	1,40	—	782,9	632,2	29
9350	F7	1,13	1,13	—	1070,4	910,4	51
9351	G1	0,99	0,99	—	381,3	648,8	30
9352	G2	1,21	1,21	—	465,1	1079,4	23
9353	G3	1,23	1,23	—	1567,3	517,5	34
9354	G4	1,75	1,40	0,35	1872,0	733,3	44
9355	G5	1,05	1,05	—	2701,4	796,8	19

Tabelle C.3: Elbaue (Lokation Haken): Hauptelemente: absolute Gehalte [ppm]

Probe	Bez.	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti
9319	A1	71936	5850	23686	21206	7143	300	5891	4467
9320	A2	61013	6008	27627	20757	6192	518	8060	4651
9321	A3	53038	5100	22771	19280	5036	384	7602	3714
9322	A4	54164	5243	23760	19507	5285	383	7542	3863
9323	B1	30983	3921	7765	15288	1907	167	7218	2195
9324	B2	64302	5206	22107	21028	6440	257	6564	4106
9325	B3	57070	5104	22557	20155	5724	287	7055	3873
9326	B4	58023	5507	24048	20392	5682	315	7520	3977
9327	B5	57787	5485	23809	20417	5679	354	7797	4023
9328	C1	34155	4794	10274	16143	2448	258	7702	3095
9329	C2	59383	5428	19730	20250	5764	246	6707	3694
9330	C3	52721	5334	21291	20029	4968	316	7973	3619
9331	C4	51396	6396	38105	19142	4796	1245	7780	3613
9332	D1	35901	6139	13331	16721	2680	415	8066	4066
9333	D2	57458	5558	22225	20533	5549	289	7492	4035
9334	D3	53362	5599	32352	20143	5077	726	7759	3851
9335	D4	57908	6873	46209	19435	5827	5283	6816	4197
9336	D5	61872	6843	34952	21103	6348	1586	7265	4203
9337	D6	39796	5878	105555	14663	4288	2096	5349	3104
9338	E1	46566	8111	25251	18762	4110	619	7806	3745
9339	E2	56880	5609	28670	20939	5396	341	7936	3831
9340	E3	53628	5488	27734	21327	4635	297	8921	3714
9341	E4	48885	5467	31656	19273	4695	363	7706	4096
9342	E5	43683	5573	31832	18223	4085	345	8036	3656
9343	E6	41595	5519	54840	16935	3543	259	7839	2785
9344	F1	29784	4285	10393	15360	2050	219	7601	2614
9345	F2	52551	6744	25626	19470	5172	398	7240	3729
9346	F3	55981	5604	26777	20132	5771	399	7142	4037
9347	F4	43479	4930	20266	17803	3933	455	7660	3302
9348	F5	45664	5018	20164	18300	4046	444	7972	3435
9349	F6	51279	5693	22798	19335	4708	581	7812	3601
9350	F7	57753	6452	26540	20875	6100	601	7566	3907
9351	G1	63283	5354	25873	21372	6056	356	7817	4233
9352	G2	60444	5474	32985	21092	6119	397	7610	4056
9353	G3	50946	4791	20852	19639	4836	293	8037	3619
9354	G4	49441	5150	21996	19342	4604	452	7882	3357
9355	G5	47942	4760	24117	19546	4647	497	8094	3693

Tabelle C.4: Elbaue (Lokation Haken): Spurenelemente: absolute Gehalte [ppm]

Probe	Bez.	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Zr
9319	A1	578	4,1	14	79	61	33	201	109	70	443	124
9320	A2	484	1,4	13	46	12	24	90	101	57	141	172
9321	A3	479	1,0	9	36	5	18	91	94	40	102	122
9322	A4	483	0,5	7	35	6	18	126	94	40	97	123
9323	B1	429	1,6	—	11	1	3	70	80	7	107	68
9324	B2	513	3,6	12	50	38	28	150	98	54	436	113
9325	B3	597	1,9	10	43	16	24	122	98	47	262	128
9326	B4	507	1,0	11	43	17	20	88	97	45	145	122
9327	B5	481	1,2	10	37	8	19	124	96	42	147	120
9328	C1	411	0,7	4	13	1	3	67	82	12	101	105
9329	C2	546	2,3	24	65	62	37	163	108	62	365	122
9330	C3	490	0,8	21	45	15	24	114	102	51	105	133
9331	C4	474	0,3	21	49	16	25	95	91	52	96	136
9332	D1	429	0,8	13	30	12	13	60	87	29	97	143
9333	D2	516	2,0	20	59	53	31	158	104	56	386	138
9334	D3	408	0,4	23	48	18	27	110	99	53	151	129
9335	D4	437	0,3	31	57	21	32	137	104	65	128	132
9336	D5	512	0,6	21	53	20	30	136	104	62	118	153
9337	D6	343	0,7	19	41	15	22	190	83	68	89	111
9338	E1	468	1,2	14	49	31	22	86	99	41	177	115
9339	E2	418	5,3	15	72	66	38	126	105	63	369	141
9340	E3	298	2,1	32	60	27	47	106	107	51	412	124
9341	E4	424	1,5	13	57	19	33	101	96	57	158	140
9342	E5	259	0,9	48	46	12	71	79	94	55	185	95
9343	E6	135	0,9	56	40	12	39	78	85	54	158	100
9344	F1	403	1,1	10	26	12	10	53	78	19	100	104
9345	F2	464	1,0	14	45	14	23	84	89	45	122	105
9346	F3	479	0,4	14	48	15	25	143	92	53	127	121
9347	F4	456	0,6	10	34	6	17	83	88	37	73	102
9348	F5	465	1,0	7	30	5	16	87	86	34	64	91
9349	F6	480	0,2	15	43	25	21	85	93	45	81	117
9350	F7	514	—	17	51	18	26	111	101	54	103	120
9351	G1	516	1,7	17	53	18	27	84	103	57	217	118
9352	G2	538	0,04	19	51	17	27	91	97	56	118	127
9353	G3	484	0,4	21	41	11	24	85	91	46	92	108
9354	G4	473	0,8	13	39	12	20	87	88	40	82	106
9355	G5	470	0,4	15	41	10	21	73	84	44	79	114

Tabelle C.5: Elbaue (Haken): pH

Tiefe		pH	mV	T [°C]
0–5	Sand	6,7	23	20
5–15	bindig, braun	6,8	19	19
15–40	bindig mit schwarzen Schlieren	6,9	13	18
		6,6	33	19
40–60	Sand mit bindigem Material	7,1	-8	19

Tabelle C.6: Elbaue (Lokation Haken): Schwefelspeziation: absolute Gehalte

Probe	Bez.	Teufe [cm]	S <sup>0</sup> [ppm]	AVS [ppm]	ASS [ppm]	PolyS [ppm]	DiS [ppm]	S <sub>org</sub> [ppm]	S <sub>sum</sub> [ppm]	S <sub>tot</sub> [ppm]	Wiederfindung [%]	AVS <sub>sep</sub> [ppm]	ASS <sub>sep</sub> [ppm]
A1	9319	10–30	28	35	269	217	708	473	1730	2841	61	242	169
A2	9320	30–45	39	8	500	128	268	208	1152	1225	94	860	136
A3	9321	45–60	33	104	433	98	266	110	1045	954	110	501	116
A4	9322	60–70								873		231	155
B2	9324	15–30	57	—	372	143	199	451	1222	1260	97		
B3	9325	30–42,5	64	117	505	203	499	344	1733	1394	124		
B4	9326	42,5–55	32	78	159	90	307	196	863	1162	74		
B5	9327	55–75	45	111	191	103	217	259	925	1118	83		
C1	9328	0–15								581		55	33
C2	9329	15–25								1536		79	197
C3	9330	25–45								1206		486	110
C4	9331	45–75								1892		117	226
E1	9338	0–15								3909		62	34
E2	9339	15–30	117	18	220	67	1957	106	2486	11200	22	39	106
E3	9340	30–40	86	37	142	97	2637	52	3052	11500	27	146	77
E4	9341	40–50	69	59	224	66	1575	31	2024	9200	22	283	95
E5	9342	50–60	118	122	490	122	3491	166	4507	15700	29	180	157
E6	9343	60–+	32	210	713	186	6316	314	7771	38900	20	275	632
F2	9345	5–20								2332		330	355
F4	9347	25–55								872		109	56
F5	9348	55–60								649		144	59
F6	9349	60–75								783		441	66
H1	9356	130–150								1245		209	268

Tabelle C.7: Elbaue (Lokation Haken): Schwefelspeziation: relative Gehalte [% an S<sub>sum</sub>]

Probe	Bez.	Teufe [cm]	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>
9319	A1	10–30	2	2	16	13	41	27
9320	A2	30–45	3	1	43	11	23	18
9321	A3	45–60	3	10	41	9	25	11
9324	B2	15–30	5	—	30	12	16	37
9325	B3	30–42,5	4	7	29	12	29	20
9326	B4	42,5–55	4	9	18	10	36	23
9327	B5	55–75	5	12	21	11	23	28
9339	E2	15–30	5	1	9	3	79	4
9340	E3	30–40	3	1	5	3	86	2
9341	E4	40–50	3	3	11	3	78	2
9342	E5	50–60	3	3	11	3	77	4
9343	E6	60–+	0,4	3	9	2	81	4

Tabelle C.8: Elbaue (Lokation Haken): sequentielle AVS/SEM-Extraktion: absolute Gehalte [ppm]

Probe	Bez.	Teufe [cm]	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
9319	A1	10–30	35	269	7756	8458	128	41	27	112	299
9320	A2	30–45	8	500	5687	10008	187	21	23	60	157
9321	A3	45–60	104	433	6373	12394	264	14	24	48	84
9324	B2	15–30	—	372	4739	6644	99	51	19	69	200
9325	B3	30–42,5	117	505	6587	9943	147	34	27	81	248
9326	B4	42,5–55	78	159	6840	12271	178	24	23	54	96
9327	B5	55–75	111	191	6740	9948	152	25	26	60	229
9339	E2	15–30	18	220	1642	2542	42	10	8	16	71
9340	E3	30–40	37	142	1980	4909	54	3	11	16	51
9341	E4	40–50	59	224	1832	3874	45	2	10	8	30
9342	E5	50–60	122	490	1398	3094	38	1	27	6	46
9343	E6	60–+	210	713	2531	5317	70	2	15	7	85

Tabelle C.9: Elbaue (Lokation Haken): separate AVS/SEM-Extraktion: absolute Gehalte [ppm]

Probe	Bez.	Teufe [cm]	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
9319	A1	10–30	242	169	1571	1726	30	43	30	94	286
9320	A2	30–45	860	136	7163	13002	217	16	27	52	137
9321	A3	45–60	501	116				13	27	39	80
9322	A4	60–70	231	155	5425	10622	180	12	23	25	62
9328	C1	0–15	55	33	736	1235	39	3	4	2	28
9329	C2	15–25	79	197	3677	4260	56	31	27	63	237
9330	C3	25–45	486	110	4349	8106	117	9	17	28	53
9331	C4	45–75	117	226	2292	8077	277	5	10	16	27
9338	E1	0–15	62	34	846	1686	68	3	4	12	29
9339	E2	15–30	39	106	1761	2536	42	8	10	28	76
9340	E3	30–40	146	77	1910	3662	44	4	14	18	83
9341	E4	40–50	283	95	3183	6129	71	5	13	26	32
9342	E5	50–60	180	157	1370	2470	37	1	19	11	37
9343	E6	60–+	275	632	2513	6627	76	3	21	22	66
9346	F3	20–25	330	355	5551	9783	169	10	20	44	68
9348	F5	55–60	109	56	2410	4446	140	3	10	20	21
9349	F6	60–75	144	59	2006	3592	106	5	9	27	20
9350	F7	75–95	441	66	4258	8117	199	7	15	35	40

Tabelle C.10: Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Hauptelemente: absolute Gehalte [ppm]

Al	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,05	6	9	1028	14	45978	47035
9325	B3	—	11	20	810	0,2	48546	49387
9326	B4	—	13	9	1229	—	49501	50752
9327	B5	—	7	17	934	0,5	47172	48130
Ca	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	2045	510	182	7	227	1853	4825
9325	B3	1551	327	173	1	159	2462	4673
9326	B4	1496	384	182	6	214	2561	4844
9327	B5	1405	470	352	8	187	1984	4407
Fe	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,05	39	894	869	8	12359	14169
9325	B3	—	348	1561	1359	0,4	13173	16440
9326	B4	1	1014	1251	1255	0,04	14067	17588
9327	B5	—	480	1770	1033	0,4	13425	16708
K	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	187	37	26	—	100	12115	12465
9325	B3	174	31	22	—	80	11972	12279
9326	B4	181	40	32	—	78	11667	11998
9327	B5	173	47	27	2	95	10705	11049
Mg	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	250	48	10	33	344	3396	4079
9325	B3	260	48	39	40	264	3570	4222
9326	B4	207	48	20	64	249	3774	4363
9327	B5	204	59	127	39	278	3725	4432
Mn	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	19	23	35	10	4	108	199
9325	B3	62	44	17	10	4	123	260
9326	B4	63	49	11	15	4	133	275
9327	B5	36	25	34	6	4	113	218
Na	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	70						70
9325	B3	53						53
9326	B4	55						55
9327	B5	56						56
Ti	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	—	0,1	—	51	1	2724	2776
9325	B3	—	0,05	—	55	6	2934	2996
9326	B4	—	0,04	—	62	8	3254	3324
9327	B5	—	0,1	—	63	0,1	2896	2959

Tabelle C.11: Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Spurenelemente: absolute Gehalte [ppm]

Cd	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,1	1	0,5	1	0,2	0,3	2
9325	B3	0,003	0,2	0,1	—	0,02	0,3	1
9326	B4	—	0,04	0,03	—	0,1	0,03	0,2
9327	B5	—	0,06	0,1	0,07	0,3	0,3	1
Co	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	—	0,4	3	4	1	11	20
9325	B3	0,5	2	4	4	1	10	21
9326	B4	0,2	1	3	5	0,1	9	19
9327	B5	0,3	1	3	5	1	10	20
Cr	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,1	0,2	3	14	19	37	73
9325	B3	0,1	0,2	3	6	4	31	45
9326	B4	0,04	0,2	3	6	3	32	44
9327	B5	0,004	0,04	2	6	18	34	61
Cu	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,1	0,3	3	21	13	39	76
9325	B3	0,04	0,01	3	7	2	18	30
9326	B4	0,02	—	3	6	2	20	31
9327	B5	—	—	2	6	4	23	35
Ni	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	0,2	1	3	6	3	19	32
9325	B3	1	2	4	4	2	15	27
9326	B4	0,2	1	4	4	2	15	26
9327	B5	0,3	2	4	6	3	17	32
Pb	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	4	15	—	56	—	74	149
9325	B3	1	5	—	12	—	57	75
9326	B4	—	5	2	14	—	51	72
9327	B5	1	7	1	19	—	57	85
Zn	Bez.	ads.	karb.	l. red.	w.l. red.	org/sulf	res.	Summe
9324	B2	18	64	61	70	6	111	331
9325	B3	6	39	52	52	2	61	213
9326	B4	1	7	31	29	1	57	127
9327	B5	2	16	16	94	6	87	221



Tabelle C.12: Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse : Hauptelemente: relative Gehalte [%]

Al	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	0,0001	0,01	0,02	2	0,03	98
	9325	B3	—	0,02	0,04	2	0,0004	98
	9326	B4	—	0,03	0,02	2	—	98
	9327	B5	—	0,01	0,04	2	0,001	98
Ca	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	42	11	4	0,1	5	38
	9325	B3	33	7	4	0,01	3	53
	9326	B4	31	8	4	0,1	4	53
	9327	B5	32	11	8	0,2	4	45
Fe	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	0,0004	0	6	6	0,1	87
	9325	B3	—	2	9	8	0,003	80
	9326	B4	0,003	6	7	7	0,0002	80
	9327	B5	—	3	11	6	0,002	80
K	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	1	0,3	0,2	—	1	97
	9325	B3	1	0,3	0,2	—	1	98
	9326	B4	2	0,3	0,3	—	1	97
	9327	B5	2	0,4	0,2	0,02	1	97
Mg	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	6	1	0,2	1	8	83
	9325	B3	6	1	1	1	6	85
	9326	B4	5	1	0,5	1	6	86
	9327	B5	5	1	3	1	6	84
Mn	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	9	12	18	5	2	54
	9325	B3	24	17	7	4	1	47
	9326	B4	23	18	4	6	1	48
	9327	B5	16	12	15	3	2	52
Ti	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	—	0,002	—	2	0,05	98
	9325	B3	—	0,002	—	2	0,2	98
	9326	B4	—	0,001	—	2	0,2	98
	9327	B5	—	0,002	—	2	0,003	98

Tabelle C.13: Elbaue (Haken): Bindungsformanalyse: Spurenelemente: relative Gehalte [%]

Cd	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	5	26	21	24	10	14
	9325	B3	0,5	30	24	—	4	42
	9326	B4	—	22	16	—	46	16
	9327	B5	—	6	17	8	38	31
Co	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	—	2	13	22	5	58
	9325	B3	2	8	18	20	4	47
	9326	B4	1	7	18	25	1	49
	9327	B5	1	7	16	23	3	50
Cr	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	0,1	0,3	4	19	26	50
	9325	B3	0,2	0,4	6	14	10	70
	9326	B4	0,1	0,5	6	13	8	73
	9327	B5	0,01	0,1	4	10	29	57
Cu	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	0,1	0,4	4	28	17	51
	9325	B3	0,1	0,03	9	25	6	60
	9326	B4	0,1	—	11	18	6	65
	9327	B5	—	—	7	16	13	65
Ni	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	1	3	9	18	9	60
	9325	B3	2	8	15	14	7	55
	9326	B4	1	6	14	15	6	58
	9327	B5	1	5	13	19	8	54
Pb	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	2	10	—	38	—	49
	9325	B3	1	6	—	16	—	76
	9326	B4	—	6	2	20	—	71
	9327	B5	1	8	2	22	—	67
Zn	#	Bez.	ads.	karb.	l.red.	w.l.red.	org/sulf	res.
	9324	B2	6	19	18	21	2	33
	9325	B3	3	18	25	24	1	29
	9326	B4	1	6	24	23	1	45
	9327	B5	1	7	7	42	3	39

### C.3 Elbaue (Lokation Haken): Korrelationskoeffizienten

Tabelle C.14: Elbaue (Lok. Haken): Kerne A, B und E: < 125 µm: Korrelationskoeffizienten der Gesamtgehalte

A: n = 4	Teufe	Al	Fe	K	Mn	C <sub>org</sub>	S <sub>tot</sub>	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	-0,94	-0,25	-0,92	0,22	-0,86	-0,90	-0,92	-0,86	-0,95	-0,61	-0,87
Al	-0,94	1	0,17	0,94	-0,37	0,93	0,96	0,96	0,95	1,00	0,81	0,95
Fe	-0,25	0,17	1	0,50	0,84	-0,19	-0,09	-0,09	-0,13	0,14	-0,33	-0,13
K	-0,92	0,94	0,50	1	-0,03	0,76	0,82	0,82	0,80	0,93	0,60	0,80
Mn	0,22	-0,37	0,84	-0,03	1	-0,67	-0,59	-0,57	-0,63	-0,39	-0,79	-0,62
C <sub>org</sub>	-0,86	0,93	-0,19	0,76	-0,67	1	0,99	0,99	1,00	0,94	0,92	1,00
S <sub>tot</sub>	-0,90	0,96	-0,09	0,82	-0,59	0,99	1	1,00	1,00	0,97	0,90	1,00
Cd	-0,92	0,96	-0,09	0,82	-0,57	0,99	1,00	1	0,99	0,97	0,86	0,99
Cu	-0,86	0,95	-0,13	0,80	-0,63	1,00	1,00	0,99	1	0,96	0,93	1,00
Ni	-0,95	1,00	0,14	0,93	-0,39	0,94	0,97	0,97	0,96	1	0,82	0,96
Pb	-0,61	0,81	-0,33	0,60	-0,79	0,92	0,90	0,86	0,93	0,82	1	0,92
Zn	-0,87	0,95	-0,13	0,80	-0,62	1,00	1,00	0,99	1,00	0,96	0,92	1
B: n = 5	Teufe	Al	Fe	K	Mn	C <sub>org</sub>	S <sub>tot</sub>	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	0,58	0,78	0,65	0,97	-0,49	0,54	-0,52	-0,08	0,39	0,26	-0,23
Al	0,58	1	0,95	1,00	0,76	0,40	0,93	0,31	0,75	0,97	0,81	0,63
Fe	0,78	0,95	1	0,98	0,91	0,10	0,92	0,00	0,52	0,87	0,65	0,37
K	0,65	1,00	0,98	1	0,82	0,31	0,94	0,22	0,68	0,95	0,77	0,55
Mn	0,97	0,76	0,91	0,82	1	-0,28	0,72	-0,33	0,16	0,60	0,45	0,00
C <sub>org</sub>	-0,49	0,40	0,10	0,31	-0,28	1	0,32	0,98	0,88	0,56	0,65	0,95
S <sub>tot</sub>	0,54	0,93	0,92	0,94	0,72	0,32	1	0,24	0,64	0,95	0,75	0,58
Cd	-0,52	0,31	0,00	0,22	-0,33	0,98	0,24	1	0,80	0,48	0,67	0,93
Cu	-0,08	0,75	0,52	0,68	0,16	0,88	0,64	0,80	1	0,84	0,76	0,93
Ni	0,39	0,97	0,87	0,95	0,60	0,56	0,95	0,48	0,84	1	0,86	0,77
Pb	0,26	0,81	0,65	0,77	0,45	0,65	0,75	0,67	0,76	0,86	1	0,84
Zn	-0,23	0,63	0,37	0,55	0,00	0,95	0,58	0,93	0,93	0,77	0,84	1
E: n = 6	Teufe	Al	Fe	K	Mn	C <sub>org</sub>	S <sub>tot</sub>	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	-0,57	0,77	-0,55	-0,77	0,41	0,79	-0,44	-0,67	0,57	-0,47	-0,35
Al	-0,57	1	-0,61	0,96	-0,06	-0,61	-0,55	0,87	0,84	-0,19	0,97	0,85
Fe	0,77	-0,61	1	-0,71	-0,55	0,88	0,98	-0,35	-0,46	0,06	-0,48	-0,42
K	-0,55	0,96	-0,71	1	-0,04	-0,74	-0,63	0,71	0,69	-0,07	0,87	0,89
Mn	-0,77	-0,06	-0,55	-0,04	1	-0,17	-0,64	-0,14	0,15	-0,52	-0,14	-0,29
C <sub>org</sub>	0,41	-0,61	0,88	-0,74	-0,17	1	0,84	-0,29	-0,27	-0,22	-0,50	-0,45
S <sub>tot</sub>	0,79	-0,55	0,98	-0,63	-0,64	0,84	1	-0,28	-0,42	0,21	-0,45	-0,27
Cd	-0,44	0,87	-0,35	0,71	-0,14	-0,29	-0,28	1	0,95	-0,14	0,92	0,71
Cu	-0,67	0,84	-0,46	0,69	0,15	-0,27	-0,42	0,95	1	-0,32	0,87	0,65
Ni	0,57	-0,19	0,06	-0,07	-0,52	-0,22	0,21	-0,14	-0,32	1	-0,23	0,11
Pb	-0,47	0,97	-0,48	0,87	-0,14	-0,50	-0,45	0,92	0,87	-0,23	1	0,76
Zn	-0,35	0,85	-0,42	0,89	-0,29	-0,45	-0,27	0,71	0,65	0,11	0,76	1

Tabelle C.15: Elbaue (Lok. Haken): Kerne A, B und E: absolute Gehalte: Schwefelspeziation

A: n = 3	Teufe	< 125 µm	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>
Teufe	1	0,96	0,53	0,67	0,72	-0,97	-0,89	-0,98	-0,94
< 125 µm	0,96	1	0,24	0,87	0,47	-0,85	-0,70	-0,86	-0,80
S <sup>0</sup>	0,53	0,24	1	-0,28	0,97	-0,71	-0,86	-0,70	-0,78
AVS	0,67	0,87	-0,28	1	-0,03	-0,48	-0,25	-0,49	-0,39
ASS	0,72	0,47	0,97	-0,03	1	-0,86	-0,96	-0,85	-0,91
PolyS	-0,97	-0,85	-0,71	-0,48	-0,86	1	0,97	1,00	1,00
DiS	-0,89	-0,70	-0,86	-0,25	-0,96	0,97	1	0,97	0,99
S <sub>org</sub>	-0,98	-0,86	-0,70	-0,49	-0,85	1,00	0,97	1	0,99
S <sub>sum</sub>	-0,94	-0,80	-0,78	-0,39	-0,91	1,00	0,99	0,99	1

B: n = 3–4	Teufe	< 125 µm	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>
Teufe	1	0,18	-0,59	-0,07	-0,69	-0,58	-0,14	-0,82	-0,56
< 125 µm	0,18	1	0,81	0,88	0,74	0,62	-0,07	1,00	0,58
S <sup>0</sup>	-0,59	0,81	1	0,88	0,95	0,93	0,43	0,80	0,91
AVS	-0,07	0,88	0,88	1	0,68	0,69	0,35	0,89	0,67
ASS	-0,69	0,74	0,95	0,68	1	0,99	0,62	0,72	0,98
PolyS	-0,58	0,62	0,93	0,69	0,99	1	0,73	0,60	1,00
DiS	-0,14	-0,07	0,43	0,35	0,62	0,73	1	-0,09	0,76
S <sub>org</sub>	-0,82	1,00	0,80	0,89	0,72	0,60	-0,09	1	0,56
S <sub>sum</sub>	-0,56	0,58	0,91	0,67	0,98	1,00	0,76	0,56	1

E: n = 5	Teufe	< 125 µm	S <sup>0</sup>	AVS	ASS	PolyS	DiS	S <sub>org</sub>	S <sub>sum</sub>
Teufe	1	0,81	-0,61	0,94	0,86	0,83	0,79	0,71	0,80
< 125 µm	0,81	1	-0,78	0,83	0,74	0,93	0,94	0,81	0,92
S <sup>0</sup>	-0,61	-0,78	1	-0,64	-0,50	-0,61	-0,63	-0,48	-0,61
AVS	0,94	0,83	-0,64	1	0,97	0,95	0,94	0,91	0,95
ASS	0,86	0,74	-0,50	0,97	1	0,91	0,92	0,96	0,94
PolyS	0,83	0,93	-0,61	0,95	0,91	1	0,99	0,92	0,99
DiS	0,79	0,94	-0,63	0,94	0,92	0,99	1	0,95	1,00
S <sub>org</sub>	0,71	0,81	-0,48	0,91	0,96	0,92	0,95	1	0,97
S <sub>sum</sub>	0,80	0,92	-0,61	0,95	0,94	0,99	1,00	0,97	1

Tabelle C.16: Elbaue (Lokation Haken): Kern A: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: sequentielle und separate AVS/SEM-Extraktion (n = 3 und 4)

	Teufe	sequentielle Extraktion									separate Extraktion								
		AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	0,67	0,72	-0,69	0,99	0,99	-0,98	-0,71	-0,95	-0,99	-0,11	-0,42	0,57	0,66	0,67	-0,88	-0,97	-0,97	-0,95
AVS	0,67	1	-0,03	0,08	0,78	0,75	-0,50	0,05	-0,41	-0,56	-0,36	-0,60	-1,00	-1,00	-1,00	-0,33	-0,47	-0,46	-0,50
ASS	0,72	-0,03	1	-1,00	0,60	0,63	-0,85	-1,00	-0,90	-0,81	0,94	-0,78	1,00	1,00	1,00	-0,93	-0,87	-0,87	-0,85
Al	-0,69	0,08	-1,00	1	-0,56	-0,60	0,83	1,00	0,87	0,78	-0,96	0,75	-1,00	-1,00	-1,00	0,91	0,84	0,85	0,82
Fe	0,99	0,78	0,60	-0,56	1	1,00	-0,93	-0,58	-0,89	-0,95	0,30	-0,97	1,00	1,00	1,00	-0,85	-0,92	-0,91	-0,93
Mn	0,99	0,75	0,63	-0,60	1,00	1	-0,94	-0,62	-0,91	-0,97	0,34	-0,98	1,00	1,00	1,00	-0,87	-0,93	-0,93	-0,95
Cu	-0,98	-0,50	-0,85	0,83	-0,93	-0,94	1	0,84	1,00	1,00	-0,63	0,99	-1,00	-1,00	-1,00	0,98	1,00	1,00	1,00
Ni	-0,71	0,05	-1,00	1,00	-0,58	-0,62	0,84	1	0,89	0,80	-0,95	0,77	-1,00	-1,00	-1,00	0,92	0,86	0,86	0,84
Pb	-0,95	-0,41	-0,90	0,87	-0,89	-0,91	1,00	0,89	1	0,99	-0,70	0,98	-1,00	-1,00	-1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Zn	-0,99	-0,56	-0,81	0,78	-0,95	-0,97	1,00	0,80	0,99	1	-0,58	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	0,97	0,99	0,99	1,00
AVS	-0,11	-0,36	0,94	-0,96	0,30	0,34	-0,63	-0,95	-0,70	-0,58	1	-0,60	0,73	0,65	0,64	-0,37	0,13	-0,14	-0,19
ASS	-0,42	-0,60	-0,78	0,75	-0,97	-0,98	0,99	0,77	0,98	1,00	-0,60	1	-0,96	-0,92	-0,91	0,68	0,23	0,55	0,64
Al	0,57	-1,00	1,00	-1,00	1,00	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	0,73	-0,96	1	0,99	0,99	-0,90	-0,57	-0,76	-0,80
Fe	0,66	-1,00	1,00	-1,00	1,00	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	0,65	-0,92	0,99	1	1,00	-0,94	-0,66	-0,83	-0,86
Mn	0,67	-1,00	1,00	-1,00	1,00	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	0,64	-0,91	0,99	1,00	1	-0,95	-0,67	-0,84	-0,87
Cu	-0,88	-0,33	-0,93	0,91	-0,85	-0,87	0,98	0,92	1,00	0,97	-0,37	0,68	-0,90	-0,94	-0,95	1	0,84	0,97	0,98
Ni	-0,97	-0,47	-0,87	0,84	-0,92	-0,93	1,00	0,86	1,00	0,99	0,13	0,23	-0,57	-0,66	-0,67	0,84	1	0,94	0,89
Pb	-0,97	-0,46	-0,87	0,85	-0,91	-0,93	1,00	0,86	1,00	0,99	-0,14	0,55	-0,76	-0,83	-0,84	0,97	0,94	1	0,99
Zn	-0,95	-0,50	-0,85	0,82	-0,93	-0,95	1,00	0,84	1,00	1,00	-0,19	0,64	-0,80	-0,86	-0,87	0,98	0,89	0,99	1

Tabelle C.17: Elbaue (Lokation Haken): Kern E: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: sequentielle und separate AVS/SEM-Extraktion (n= 5 und 6)

Teufe		sequentielle Extraktion									separate Extraktion								
		AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	0,94	0,86	0,44	0,52	0,50	-0,84	0,63	-0,88	0,14	0,84	0,72	0,58	0,71	0,10	-0,39	0,98	0,08	0,08
AVS	0,94	1	0,97	0,57	0,52	0,65	-0,61	0,53	-0,75	0,47	0,64	0,91	0,12	0,53	0,53	-0,67	0,95	-0,32	-0,22
ASS	0,86	0,97	1	0,46	0,33	0,54	-0,46	0,57	-0,74	0,56	0,49	0,90	-0,01	0,38	0,41	-0,58	0,90	-0,28	-0,20
Al	0,44	0,57	0,46	1	0,87	0,98	-0,24	-0,33	-0,05	0,57	0,51	0,79	0,52	0,79	0,77	-0,11	0,42	0,27	0,37
Fe	0,52	0,52	0,33	0,87	1	0,89	-0,57	-0,11	-0,09	0,24	0,61	0,59	0,42	0,70	0,61	-0,45	0,53	-0,12	0,26
Mn	0,50	0,65	0,54	0,98	0,89	1	-0,30	-0,19	-0,07	0,63	0,46	0,83	0,35	0,69	0,66	-0,25	0,54	0,10	0,42
Cu	-0,84	-0,61	-0,46	-0,24	-0,57	-0,30	1	-0,59	0,73	0,34	-0,83	-0,32	-0,26	-0,47	-0,37	0,89	-0,76	0,64	0,55
Ni	0,63	0,53	0,57	-0,33	-0,11	-0,19	-0,59	1	-0,71	-0,11	0,21	0,17	-0,49	-0,26	-0,29	-0,82	0,71	-0,86	-0,51
Pb	-0,88	-0,75	-0,74	-0,05	-0,09	-0,07	0,73	-0,71	1	0,12	-0,74	-0,47	-0,22	-0,40	-0,41	0,66	-0,76	0,39	0,80
Zn	0,14	0,47	0,56	0,57	0,24	0,63	0,34	-0,11	0,12	1	-0,22	0,73	-0,22	0,09	0,15	0,12	0,30	0,22	0,63
AVS	0,84	0,64	0,49	0,51	0,61	0,46	-0,83	0,21	-0,74	-0,22	1	0,57	0,79	0,89	0,49	-0,35	0,72	0,16	-0,19
ASS	0,72	0,91	0,90	0,79	0,59	0,83	-0,32	0,17	-0,47	0,73	0,57	1	0,37	0,66	0,45	-0,25	0,73	0,18	0,24
Al	0,58	0,12	-0,01	0,52	0,42	0,35	-0,26	-0,49	-0,22	-0,22	0,79	0,37	1	0,92	0,42	0,28	0,45	0,70	0,11
Fe	0,71	0,53	0,38	0,79	0,70	0,69	-0,47	-0,26	-0,40	0,09	0,89	0,66	0,92	1	0,62	0,01	0,59	0,52	0,10
Mn	0,10	0,53	0,41	0,77	0,61	0,66	-0,37	-0,29	-0,41	0,15	0,49	0,45	0,42	0,62	1	-0,12	-0,04	0,18	-0,36
Cu	-0,39	-0,67	-0,58	-0,11	-0,45	-0,25	0,89	-0,82	0,66	0,12	-0,35	-0,25	0,28	0,01	-0,12	1	-0,41	0,85	0,42
Ni	0,98	0,95	0,90	0,42	0,53	0,54	-0,76	0,71	-0,76	0,30	0,72	0,73	0,45	0,59	-0,04	-0,41	1	0,01	0,21
Pb	0,08	-0,32	-0,28	0,27	-0,12	0,10	0,64	-0,86	0,39	0,22	0,16	0,18	0,70	0,52	0,18	0,85	0,01	1	0,42
Zn	0,08	-0,22	-0,20	0,37	0,26	0,42	0,55	-0,51	0,80	0,63	-0,19	0,24	0,11	0,10	-0,36	0,42	0,21	0,42	1

Tabelle C.18: Elbaue (Lokation Haken): Kern B: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion (n = 4)

	Teufe	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	-0,07	-0,69	0,79	0,65	0,72	-0,90	0,60	-0,56	-0,08
AVS	-0,07	1	0,68	-0,88	-0,99	-1,00	0,67	0,97	0,77	1,00
ASS	-0,69	0,68	1	-0,36	-0,50	-0,52	0,62	0,11	0,99	0,65
Al	0,79	-0,88	-0,36	1	0,92	0,94	-0,96	0,85	-0,26	-0,16
Fe	0,65	-0,99	-0,50	0,92	1	0,99	-0,92	0,60	-0,46	-0,53
Mn	0,72	-1,00	-0,52	0,94	0,99	1	-0,95	0,64	-0,47	-0,47
Cu	-0,90	0,67	0,62	-0,96	-0,92	-0,95	1	-0,69	0,52	0,31
Ni	0,60	0,97	0,11	0,85	0,60	0,64	-0,69	1	0,24	0,36
Pb	-0,56	0,77	0,99	-0,26	-0,46	-0,47	0,52	0,24	1	0,75
Zn	-0,08	1,00	0,65	-0,16	-0,53	-0,47	0,31	0,36	0,75	1

Tabelle C.19: Elbaue (Lokation Haken): Kern C: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion (n = 4)

	Teufe	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	0,25	0,72	0,28	0,88	0,97	-0,26	0,01	-0,08	-0,31
AVS	0,25	1	-0,13	0,69	0,64	0,08	-0,16	0,19	0,03	-0,23
ASS	0,72	-0,13	1	0,43	0,61	0,65	0,44	0,55	0,54	0,40
Al	0,28	0,69	0,43	1	0,65	0,05	0,55	0,83	0,72	0,48
Fe	0,88	0,64	0,61	0,65	1	0,76	-0,09	0,27	0,14	-0,18
Mn	0,97	0,08	0,65	0,05	0,76	1	-0,39	-0,18	-0,24	-0,43
Cu	-0,26	-0,16	0,44	0,55	-0,09	-0,39	1	0,92	0,97	1,00
Ni	0,01	0,19	0,55	0,83	0,27	-0,18	0,92	1	0,99	0,89
Pb	-0,08	0,03	0,54	0,72	0,14	-0,24	0,97	0,99	1	0,95
Zn	-0,31	-0,23	0,40	0,48	-0,18	-0,43	1,00	0,89	0,95	1

Tabelle C.20: Elbaue (Lokation Haken): Kern F: Korrelationskoeffizienten: absolute Gehalte: separate AVS/SEM-Extraktion (n = 4)

	Teufe	AVS	ASS	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Teufe	1	0,11	-0,89	-0,51	-0,43	0,08	-0,54	-0,56	-0,49	-0,66
AVS	0,11	1	0,34	0,80	0,84	0,90	0,74	0,76	0,77	0,67
ASS	-0,89	0,34	1	0,82	0,76	0,28	0,86	0,86	0,83	0,92
Al	-0,51	0,80	0,82	1	1,00	0,77	0,94	1,00	0,94	0,97
Fe	-0,43	0,84	0,76	1,00	1	0,82	0,92	0,99	0,92	0,95
Mn	0,08	0,90	0,28	0,77	0,82	1	0,57	0,72	0,59	0,60
Cu	-0,54	0,74	0,86	0,94	0,92	0,57	1	0,96	1,00	0,97
Ni	-0,56	0,76	0,86	1,00	0,99	0,72	0,96	1	0,95	0,99
Pb	-0,49	0,77	0,83	0,94	0,92	0,59	1,00	0,95	1	0,95
Zn	-0,66	0,67	0,92	0,97	0,95	0,60	0,97	0,99	0,95	1